

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

S-E-C-R-E-T

50X1-HUM

COUNTRY USSR/Hungary

REPORT

SUBJECT	1. Hungarian Purchase of Soviet Electron Resonance Apparatus	DATE	DISTR.
	2. Abstracts [redacted]		NO. PAGES
	[redacted] on General and Applied Chemistry		REFERENCES

NO. PAGES

1

50X1-HUM

REFERENCES

RD

DATE OF
INFO.PLACE &
DATE ACQ

SOURCE EVALUATIONS ARE DEFINITIVE. APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

50X1-HUM

electron resonance apparatus in the Institute for Chemical Physics, Academy of Sciences, Moscow was 50 being used to test organic radicals in the phenyl groups.

an	50X1-HUM
----	----------

was 50X1-HUM

2. This apparatus has since been offered for sale by the USSR, at a cost of 80,000 rubles. The Institute of Inorganic Chemistry of the University of Szeged, Hungary, allegedly has requested that the Hungarian Academy of Sciences place an order for the apparatus.
3. A Russian-language booklet containing abstract of reports

When

detached from this report, the booklet may be considered UNCLASSIFIED. 50X1-HUM

50X1-HUM

S-E-C-R-E-T

50X1-HUM

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC									
-------	---	------	---	------	---	-----	---	-----	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(Note: Washington distribution indicated by "X"; field distribution by "#".)

(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

*VIII Менделеевский съезд
по общей и прикладной химии*

*Рефераты докладов
и сообщений*

№ 4

СЕКЦИЯ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1958

ответственный редактор
академик В. И. Кондратьев

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР В СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Ф. Прихотько
(Институт физики АН УССР, Киев)

Спектральные методы широко применяются в химии для аналитических и структурных определений. Важным шагом на пути изучения электронных спектров органических соединений явилось глубокое охлаждение веществ до температур, близких к абсолютному нулю. Благодаря дискретности и развитости спектров, получаемых в таких условиях, становится возможным точное определение спектральных констант, появляются новые пути выяснения механизмов поглощения, свечения и других явлений в кристаллах.

В органических молекулярных кристаллах с малыми силами связи частиц возмущения, испытываемые молекулами, невелики. Их спектры определяются в основном молекулами, но кристаллическое состояние накладывает свои особенности, сказываясь в интенсивностях, поляризации и частотах полос поглощения. Это позволяет использовать спектральные данные для решения задач, связанных со строением молекул и со строением кристаллов. Так, систематика спектров многих гомологов и дейтеропроизводных бензола (около 70 соединений) при 20°K позволила сделать ряд заключений о частотах симметрии и поляризации переходов в молекулах и изучить кристаллические модификации соединений, впервые обнаруженные при спектральных исследованиях веществ этого ряда. На основании обширного материала установлены изменения, видимые в спектрах изменением симметрии молекулы и решетки. Используя эти результаты, удалось найти простой метод установления числа и положения боковых цепей в гомологах бензола.

Сведения, полученные при изучении спектров поглощения и люминесценции кристаллов и кристаллических и аморфных твердых растворов при низких температурах, используются

для идентификации соединений для прецизионного контроля их чистоты, для суждения о строении вновь синтезируемых соединений и продуктов фотохимических реакций. Детальное изучение кристаллических растворов привело к выводам о легкой деформируемости некоторых молекул, внедренных в чужие им решетки, появление различным образом искаженных молекул влечет за собой заметную изменчивость спектров поглощения и особенно люминесценции кристаллов с примесями.

Органические кристаллы являются хорошими преобразователями энергии, превращающими поглощенные ими кванты в тепло, в свет люминесценции: под действием света в них возникает фотопроводимость, могут происходить фотохимические реакции. В механизме поглощения и люминесценции существенную роль играют возможный «размен» энергии путем безызлучательных переходов (причем кристалл оказывается в нижайшем состоянии возбуждения) и передачи энергии от возбужденных молекул к невозбужденным. Последний процесс описывается возникновением волн возбуждения или квазичастиц «экситонов», перемещающихся по кристаллу. Движущиеся возбуждения улавливаются примесями, дефектами и различными другими нарушениями трансляционной симметрии решетки, которые становятся центрами высвечивания. На использовании этих явлений основано получение дешевых и эффективных примесных люминофоров и повышение светостойкости красителей — предохранение их от выцветания путем отвода энергии к высвечивающим ее центрам.

Работами ряда исследователей в последние годы показано, что многие органические кристаллы обладают заметной фотопроводимостью. К этому классу органических полупроводников относятся и такие соединения, как антрацен и нафтацен. Изучение спектров поглощения люминесценции и фотопроводимости, а также спектров возбуждения таких кристаллов при низких температурах позволяет точнее установить механизм фотопроводимости — явления, определяющего качества технических полупроводников, — и найти причины, по которым тот или иной кристалл является хорошим люминофором или полупроводником.

Применение низких температур играет решающую роль не только в обычных спектральных исследованиях, но и в таких новых отраслях спектроскопии, как парамагнитный резонанс, радиоспектроскопия. Глубокое охлаждение используется также для конденсации возбужденных частиц и свободных радикалов, сохраняющих при этом запас энергии. Реакции в такой необычной среде могут привести к новым важным открытиям в химической кинетике и физике твердого тела.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ В МАЛЫХ И БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛАХ

М. В. Волькенштейн

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Заторможенность внутреннего вращения атомных групп вокруг единичных связей в молекулах приводит к поворотной изомерии в тех случаях, когда симметрия молекулы ниже третьего порядка. Причины торможения сводятся к вандерваальсову взаимодействию между атомами данной молекулы, не связанными силами валентности. Явление поворотной изомерии находит свое яркое выражение в ряде оптических и электрических свойств малых молекул. Внутреннее вращение определяет основные специфические свойства полимерных цепей. Представление о поворотной изомерии в полимерных цепях позволяет не только существенно упростить расчеты их основных характеристик — геометрических, электрических и оптических, но и установить основные черты физического механизма растяжения полимеров и их плавления. В результате исследований, проводившихся в последнее время автором и его сотрудниками, установлено, что характеристики полимерных цепей существенно зависят от их стереохимического строения и связи между внутренними вращениями в отдельных группах.

Существование поворотной изомерии у полимеров непосредственно доказывается спектроскопически. Одновременно поляризационная инфракрасная спектроскопия подтверждает поворотно-изомерный механизм растяжения полимеров, вытекающий из теоретических соображений. Этот механизм состоит в переходе свернутых поворотных изомеров в более вытянутые.

Представления о поворотной изомерии имеют существенное значение для понимания структуры кристаллических высокомолекулярных веществ — синтетических и биополимеров. Особые типы строения таких веществ — плоская транс-цепь

или спираль. В ряде случаев спиральное строение цепей (белок, нуклеиновые кислоты) стабилизируется водородными связями.

Плавнение кристаллических полимеров определяется, прежде всего, изменением энтропии при образовании смеси изомеров. Однако количественное истолкование плавнения возможно только при учете роли крутильных колебаний связей около положений равновесия.

Одним из наиболее чувствительных методов обнаружения и исследования поворотной изомерии является оптическая активность. Закономерности, наблюдаемые в изменениях оптической активности при денатурации белков и т. д., объясняют поворотной изомеризацией.

Проблема внутреннего вращения в малых и больших молекулах имеет общее физико-химическое значение.

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

П. П. Шорыгин, З. С. Егорова

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Стерические факторы в большей или меньшей степени влияют на свойства всех сложных молекул. Определяя угол поворота вокруг ординарной связи одной части молекулы относительно другой, стерические факторы тем самым могут очень сильно влиять на условия сопряжения двойных связей.

Изучение зависимости признаков сопряжения от угла поворота взаимодействующих атомных групп имеет большое значение для изучения природы взаимного влияния атомов.

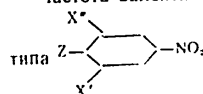
В работе проведено комплексное исследование (с применением различных физических методов) молекул с двумя важнейшими типами сопряженных связей ($\pi - \pi$, $\sigma - \pi$). Изучены границы применимости и рациональные пути использования экспериментальных методов.

Произведен расчет углов поворота нитро-, диметиламино- и метокси- групп относительно плоскости бензольного кольца в молекулах ароматических соединений (с учетом реальной формы зависимости сил отталкивания от расстояния между соприкасающимися атомами и деформации валентных углов).

Показано, что соприкасающиеся атомы могут сблизиться на расстояние, которое меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов на величину порядка 0,1—0,2 Å; действующая сила может достигать $3 \cdot 10 \cdot 10^5$ дин.

Расчет моделей показывает, что при введении второго ортозаместителя угол поворота разветвленных групп должен существенно возрастать.

Частота валентного колебания нитрогруппы в молекулах



может служить ценным критерием для

суждения о влиянии группы Z при различных углах ее поворота на систему сопряженных связей. Таким путем впервые удалось проследить за тем, как изменяется жесткость отдельных связей в сложных молекулах при изменении угла поворота групп $N(CH_3)_2$ и $OSCH_3$.

При рациональном исследовании и интерпретации ультрафиолетовых спектров, дипольных моментов, колебательных частот и коэффициентов интенсивности раман-линий удается установить однозначную связь между этими данными и углом поворота взаимодействующих групп.

При угле поворота около 60° наблюдается почти полное подавление всех признаков сопряжения π -связей; это указывает на то, что изученные признаки взаимного влияния атомных групп не определяются индуктивным эффектом.

При угле поворота около 60° наблюдаемые признаки влияния $OSCH_3$ и $N(CH_3)_2$ на систему сопряженных π -связей ослабляются приблизительно наполовину; очевидно, индуктивный эффект здесь также не играет главной роли.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Я. С. Бобович, В. В. Перекалин

(Гос педагогический институт им А. И. Герцена, Ленинград)

Исследованы 17 непредельных нитросоединений, нитрометан и некоторые ароматические нитропроизводные. Растворителем во всех случаях служил ацетон.

Проведенное исследование показало, что интенсивности линий меняются в весьма широких пределах (до 2000 раз). Для одних и тех же молекул особенно сильно изменяются интенсивности антисимметричного колебания бензольного кольца.

Изменения интенсивностей линий колебаний нитрогруппы, двойной связи и ароматического ядра непосредственно отражают их участие в π -электронном взаимодействии, создавая ясное представление о зависимости сопряжения в нитроолефинах от их строения, и позволяют сделать следующие выводы.

Непредельные нитроолефины представляют собой единую сопряженную систему.

Нуклеофильные заместители (метильная и метоксильная группы) в пара-положении бензольного кольца благоприятствуют сопряжению точно так же, как и в случае ароматических нитросоединений согласно данным П. П. Шорыгина.

В пара-динитроолефинах сопряжение резко возрастает в сравнении с соответствующими мета-изомерами и мононитроолефинами.

Метильные группы при этиленовом углероде, связанном с нитрогруппой, ослабляют сопряжение.

Степень деполаризации полносимметричного колебания нитрогруппы для большинства соединений заключена в пределах 0,22—0,43.

Сопоставление между собой некоторых соединений исследованного ряда показывает, что введение в цепь двойной угле

род-углеродной связи приводит к существенному изменению поляризуемости группы NO_2 во всех трех направлениях. В молекулах, отличающихся благоприятными условиями для сопряжения, линия колебания бензольного кольца становится отчетливо поляризованной. Этот факт свидетельствует об изменении формы «антисимметричного» колебания кольца в результате сопряжения связей

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ НИТРОАНИЛИНОВ И ИХ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ (ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛОС ГРУПП NH_2 , NHD , ND_2)

П. Д. Багратишвили, Г. В. Цицишвили
(Институт химии им. П. Г. Меликишвили АН Груз. ССР, Тбилиси)

На основании исследования инфракрасных спектров поглощения изучено химическое строение *o*-, *m*- и *p*-нитроанилинов, а также их дейтерированных продуктов в различных растворителях (четырёххлористый углерод, бензол, хлороформ, ацетон, диоксан, пиридин) и в кристаллическом состоянии.

Установлено, что в кристаллическом состоянии *m*- и *p*-нитроанилины ассоциированы между собой, а в полярных растворителях реализуется межмолекулярная водородная связь между растворителем и амином. Возмущающее влияние полярных молекул растворителя на спектр аминов растет в ряду ацетон — диоксан — пиридин. В бездипольных растворителях CCl_4 , C_6H_6 при достаточном разбавлении межмолекулярные водородные связи разрываются, и молекулы находятся практически в изолированном состоянии.

В *o*-нитроанилине установлено существование слабой внутримолекулярной водородной связи, которая легко разрывается в полярных растворителях (ацетон, диоксан, пиридин).

В спектрах дейтерированных анилина и *m*-нитроанилина наряду с частотами, характерными для NH_2 и ND_2 -групп, появляются частоты, относящиеся, по-видимому, к NHD -группе.

Изучение спектров дейтерированного *o*-нитроанилина в растворе CCl_4 позволяет сделать выводы о прочности водородных $\text{N}-\text{H}$ О и $\text{N}-\text{D}$. . . О мостиков.

К ВОПРОСУ О КОЛЕБАНИЯХ КРЕМНЕКИСЛОРОДНОГО КАРКАСА В ЭФИРАХ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ И СИЛИКАТАХ

А. И. Лазарев

(Институт химии силикатов АН СССР, Ленинград)

Исследованы колебательные спектры низкомолекулярных полиметокси- и полиэтоксисилоксанов (соединения синтезированы М. Г. Воронковым).

В спектре комбинационного рассеяния тетраметоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ наблюдается сильная поляризованная линия 640 см^{-1} . Эта частота связана с полносимметричным валентным колебанием тетраэдрической группы SiO_4 . В спектре «димера» $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiOSi}(\text{OCH}_3)_2$ отсутствует частота 640 см^{-1} , но имеются две частоты вблизи 690 и 580 см^{-1} .

В спектре «тримера» в описываемой области присутствуют три частоты. В спектрах поглощения «пента-» и «гептамера» наблюдаются соответственно пять и семь полос.

Аналогичная картина наблюдается в спектрах полиэтоксисилоксанов.

Наблюдаемое расщепление полносимметричного колебания тетраэдра SiO_4 связано, очевидно, с образованием цепи связанных вибраторов и подобно хорошо известному расщеплению валентного колебания $\text{C}-\text{C}$ в углеводородах. В данном случае роль отдельных вибраторов играют группы SiO_4 .

Полученные результаты могут быть использованы для спектроскопической идентификации низкомолекулярных полиалкоксисилоксанов

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И СТРУКТУРОЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Зелинский, В. П. Колобоков, И. И. Резникова
(Гос. оптический институт им. С. П. Павлова, Ленинград)

Рассмотрено влияние некоторых факторов на спектры флуоресценции, на выходы флуоресценции и фосфоресценции. У некоторых веществ положение спектров флуоресценции очень мало зависит от условий, в которых находится вещество, у других, наоборот, спектры флуоресценции очень изменяются при перемене растворителя или его агрегатного состояния и температуры.

В результате ряда дезактивационных процессов, которые сильно зависят от ряда факторов — среды, температуры и структуры молекул, выходы флуоресценции не равны 100.

Влияние среды на дезактивацию с переходом непосредственно в основное состояние сводится во многих случаях к влиянию среды на расположение уровней возбужденного и основного состояний, к различному изменению равновесного расстояния в основном и возбужденном состояниях.

Влияние температуры в значительной мере обуславливается изменением взаимодействия молекулы флуоресцирующего соединения со средой и лишь в меньшей мере — изменением населенности различных колебательных уровней.

Влияние структуры на вероятность безызлучательной дезактивации с переходом непосредственно в основное состояние во многих случаях также ограничивается влиянием на взаиморасположение основного и возбужденного уровней.

Весьма значительную роль в дезактивации возбужденных состояний играет процесс, связанный с переходом в метастабильное состояние. В частности, многие случаи тушения флуоресценции так называемыми посторонними непоглощающими тушителями сводятся к увеличению вероятности перехода в метастабильное состояние. Эта вероятность увеличивается с увеличением частоты максимума спектра флуоресценции. Вероятность перехода в метастабильное состояние повышается также по-видимому, с повышением температуры и понижением жесткости среды. Переход в метастабильное состояние облегчается наличием в молекуле фенильных групп, нитрогрупп и йода.

Рассматривается также влияние ряда факторов на выходы фосфоресценции

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА КАК РЕЗУЛЬТАТ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

А. А. Бундель

(Государственный институт прикладной химии, Ленинград)

Исследованы нарушения стехиометрии в кристаллах сульфида цинка люминесцентным методом — по появлению или исчезновению в спектре люминесценции характерных полос, обусловленных внедрением сверхстехиометрических атомов.

При экспозиции в парах цинка голубое свечение, обусловленное сверхстехиометрическим Zn, претерпевает концентрационное гашение, ослабевая при увеличении продолжительности экспозиции или давления пара цинка. Экспозиция в парах второго продукта диссоциации — серы также приводит к гашению голубого свечения вследствие связывания сверхстехиометрического цинка; голубая полоса в спектре замещается оранжевой полосой ($\lambda_{\text{макс}} = 564 \text{ м}\mu$) сверхстехиометрической серы. Появление голубого свечения, обусловленного сверхстехиометрическим цинком, при прокатке в обычных условиях является следствием резкого нарушения в газовой фазе стехиометрии между продуктами диссоциации — атомами цинка и серы, из-за ассоциации последних в молекулы S_2 .

При экспозиции ZnS в атмосфере чуждых основных веществ элементов — Cd, Hg, O, Se, Te и P — в спектре появляются новые, специфичные для каждого элемента, полосы, что указывает на внедрение этих элементов в кристалл.

Таким образом исследование люминесцентных свойств представляет тонкий и удобный метод исследования физических процессов и химических реакций в твердых фазах

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ

А. Е. Луцкий

(Политехнический институт им. В. И. Ленина, Харьков)

Образование внутримолекулярной водородной связи типа



приводит к фиксации в молекуле цис-положения X—H и

Y-групп, их расположению в одной плоскости и замене их свободного вращения вращательными колебаниями. Значения дипольных моментов самых разнообразных соединений с такого рода связью действительно близки к рассчитанным для цис-конфигурации с функциональными группами, расположенными в плоскости ароматического кольца. Наличие водородной связи должно способствовать росту сопряжения π - и n -электронов соответственно Y и X—H-групп с двойной связью кольца. Совпадение или сравнительно небольшое превышение измеренного значения μ над вычисленным для μ цис-конфигурации свидетельствует о том, что на эффект сопряжения налагаются (как результат усиливающегося взаимодействия группы через поле и σ -связи) другие компенсирующие влияния, связанные с изменением при образовании водородной связи углов и моментов отдельных связей.

С наличием у рассматриваемых дизамещенных прочной цис-конфигурации должны быть связаны следующие, отличные от наблюдаемых у параизомеров, особенности дипольных моментов ортозамещенных. значение μ , наблюдаемое у ортоизомеров с внутримолекулярной водородной связью, должно быть заметно понижено сравнительно с моментом: а) рассчитанным для этого соединения при условии свободного вращения групп — $\mu_{\text{св}}$ б) наблюдаемым для соединения, у которого атомы водорода, участвующие в образовании внутримолекулярной водородной связи, заменены на алкилы, в) известным для более полярного монозамещенного (или сравнимым с ним)

Соотношение значений моментов изомеров у такого рода соединений должно быть количественно или качественно аномальным. Наконец, у ортозамещенного с внутримолекулярной

$\Delta\mu$ (bD) о- и m-замещенных фенола и нафтолов

Соединения	$\Delta\mu = \mu_{\text{HXY}} - \mu_{\text{Y}}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{св}} - \mu_{\text{наб}}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{ОН}} - \mu_{\text{ОСН}_3}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{диокс}} - \mu_{\text{г}}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{о}} - \mu_{\text{п}}$
	о	п	о	п	о	п	о	п	$M_o - M_n$
Оксиацето-феноны	-0,1	+1,1	-0,53	+0,58	+1,21	-0,39	+0,07	-	-1,1
Оксибензальдегиды	+0,2	+1,8	-0,28	+1,01	+1,33	-0,49	+0,11	-	-1,3
Нитрофенолы	-0,8	+1,1	-0,92	+0,85	+1,73	-0,31	-	-	-1,92
Ацетилнафтолы	-	-	-	-	+0,48	-0,4	-0,02	-	-1,43
Формилнафтолы	-	-	-	-	+0,30	-	+0,03	-	-
Нитронафтолы	0	+1,3	-0,20	+0,78	+0,75	-0,08	+0,16	+0,61	-1,36

водородной связью не должен наблюдаться аномальный эффект растворителя с донорной группой, склонной к образованию межмолекулярных водородных связей.

* $\Delta\mu$ (bD) замещенных анилина

Соединения	$\Delta\mu = \mu_{\text{HXY}} - \mu_{\text{Y}}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{св}} - \mu_{\text{наб}}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{NH}_2} - \mu_{\text{N(CH}_3)_2}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{г}} - \mu_{\text{д}}$		$\Delta\mu = \mu_{\text{о}} - \mu_{\text{п}}$
	о	п	о	п	о	п	о	п	$M_o - M_n$
Аминоацетофеноны	-0,93	+1,46	-0,89	-0,54	+1,50	+0,63	-	-	-2,39
Нитроанилины	+0,43	+2,33	+0,67	+1,27	-0,37	+0,63	+0,30	+0,59	-1,95
Нитрометиланилины	+0,41	+2,71	+0,70	+1,29	-0,35	+0,30	+0,09	+0,56	-2,30
Ацетилацетанилины	-0,37	+1,15	-1,66	+0,37	-	-	+0,31	+0,31	-1,52

Как следует из таблицы, все эти особенности действительно имеются у соответствующих замещенных фенола и нафтолов. Однако они частично могут нарушаться при условии, когда: а) при образовании внутримолекулярной водородной связи эффект сильного сопряжения групп не компенсируется; б) при замене атома водорода, участвующего в образовании внутримолекулярной водородной связи, на алкилы налагается сильный стерический эффект; в) сама водородная связь непрочна или в молекуле имеются и другие атомы водорода, способные участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей.

Это, как и следовало ожидать, наблюдается у нитроанилинов и нитрометиланилинов (см. таблицу), у которых имеется наиболее сильное из всех функциональных групп сопряжение

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕР СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

И. М. Бугай

(Политехнический институт им. В. И. Ленина, Харьков)

Исследованы спектры поглощения дифениламина, 4-окси-дифениламина, 4-метокси-дифениламина, 4,4'-диокси-дифениламина, 4-окси-4'-метокси-дифениламина и 4,4'-диметокси-дифениламина в нейтральных, кислотных и щелочном растворах.

Дифениламин, 4-метокси-дифениламин и 4,4'-диметокси-дифениламин обладают достаточными основными свойствами для образования солей аммонийного типа с серной и фосфорной кислотами и в незначительных количествах с ледяной уксусной кислотой. 4-окси-дифениламин почти не образует солей аммонийного типа. 4-окси-4'-метокси-дифениламин и 4,4'-диметокси-дифениламин образуют соли с кислотами в несколько большем количестве, чем 4-окси-дифениламин. Это говорит о том, что эти вещества обладают большей кислотностью, чем предыдущие.

Алколят натрия, наоборот, почти не реагирует с дифениламином и его метокси-производными, тогда как с веществами, имеющими открытую окси-группу, он химически взаимодействует и образует соединения типа фенолята и даже нидофенолята.

После длительного стояния (от 20 до 60 суток) сернистые, уксуснокислые и фосфорнокислые растворы дифениламина, 4-окси-дифениламина и 4-метокси-дифениламина, при доступе к этим растворам кислорода воздуха, образуют окрашенные растворы, которые имеют спектры поглощения не только в ультрафиолетовой, но и в далекой видимой области.

При длительном воздействии кислот происходит образование продуктов более сложного типа, появляется окраска у всех

растворов, что и приводит к значительному изменению характера спектров поглощения у всех веществ по сравнению со спектрами нейтральных растворителей.

При разбавлении окрашенных растворов в уксусной и фосфорной кислотах в 20—100 раз эталоном или водой наблюдается значительный гидролиз солей, и спектры поглощения этих растворов дают кривые, похожие на спектры кривых этанольных растворов.

ПЕРЕДАЧА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Б. С. Непорент, С. О. Мпрумянц

(Гос. оптический институт им. С. П. Вавилова, Ленинград)

Процессы преобразования колебательной энергии при столкновениях, тесно связанные с образованием и исчезновением активных молекул, представляют существенный интерес для химической кинетики. Одним из средств исследования этих процессов является изучение зависимости выхода флуоресценции паров ароматических соединений от давления посторонних газов — усиления или ослабления флуоресценции, связанного со стабилизацией или лабильзацией возбужденных молекул, вследствие отдачи или получения ими колебательной энергии при столкновениях. Преимущества этого метода связаны с возможностью прямого определения из экспериментальных данных среднего количества колебательной энергии, передаваемой при столкновении. Эффективность процесса передачи энергии при столкновении можно описывать с помощью коэффициента аккомодации, характеризующего степень приближения системы сталкивающихся частиц к равновесию.

Рассмотрены процессы передачи колебательной энергии в обоих направлениях (потери и приобретения энергии возбужденной молекулой), позволяющие определять значения коэффициента аккомодации, пользуясь опытными данными и сведениями о теплоемкости изучаемых молекул.

Существенную роль играет соотношение вероятностей преобразования колебательной энергии возбужденной молекулы в колебательную, вращательную и поступательную энергию молекулы посторонних газов, а также соотношение вероятностей обратных процессов. Для определения этих соотношений систематически исследовано действие благородных газов, в которых возможно превращение только в поступательную энергию.

Установлено, что коэффициент аккомодации изменяется в соответствии с механизмом упругого столкновения. Сравнение

действия атомов благородных газов и молекул близкого молекулярного веса позволило оценить роль вращательных и колебательных степеней свободы в процессах передачи энергии. Показано, что по мере уменьшения величины колебательных квантов и увеличения числа собственных колебаний молекулы-акцептора процесс передачи энергии постепенно перестает подчиняться квантовым закономерностям и управляется соотношениями классического статистического равновесия.

Получены некоторые данные, иллюстрирующие влияние индивидуальных характеристик молекул, участвующих в столкновении, на значения коэффициента аккомодации.

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ В СПЕКТРАХ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

И. В. Александров, И. Д. Соколов
(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Одна из задач теории молекулярных спектров ядерного магнитного резонанса заключается в установлении связи между положением отдельных линий этого спектра и электронным строением молекулы. Известно, что характер химической связи и межмолекулярного взаимодействия существенно влияет на величину магнитного экранирования σ , которая очень чувствительна к изменению электронного окружения ядра (так называемый химический сдвиг).

В литературе не описан достаточно эффективный и простой метод расчета химических сдвигов, позволяющий связать их величину со строением молекул. Неоднократные попытки установления непосредственной связи между величиной химического сдвига и электронной плотностью вблизи экранируемого ядра не имеют теоретического обоснования и практически далеко не всегда оказываются успешными.

Предлагаемый метод расчета магнитного экранирования основан на том, что в качестве атомных орбит, из которых строится волновая функция молекулы, берутся орбиты, учитывающие наличие внешнего магнитного поля. Этот прием, представляющий собой развитие идей Лондона и Поппа, делает доступным вычисление химических сдвигов, сводя его к задаче, решаемой обычными методами квантовой химии. Строгое применение метода к расчету σ для молекулы H_2 хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Для более сложных молекул достаточно точный расчет практически возможен, но только с применением вычислительных машин. Пользуясь тем, что движение электронов вблизи отдельных атомных ядер в молекуле мало отличается от ларморовской прецессии, можно тем не менее получить формулы,

позволяющие без особого труда приближенно вычислять магнитное экранирование ядер в различных молекулах. Соответствующие вычисления для связей $C-H$ и $O-H$ (при различных типах гибридизации) оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Одним из важных эффектов, наблюдаемых в протонном магнитном резонансе, является значительное уменьшение экранирования протона при образовании водородной связи. Этот химический сдвиг, не получивший до настоящего времени удовлетворительного объяснения, имеет сложную природу.

Указанный выше приближенный метод позволяет оценить вклад в величину химического сдвига различных эффектов и прийти к определенному заключению о природе водородной связи. Знак и величина химического сдвига, происходящего при образовании водородной связи $O-H \cdots O$, можно объяснить, предположив, что при возникновении донорно-акцепторного взаимодействия атома H с атомом O соседней молекулы происходит значительная поляризация связи $O-H$. В результате этого электронная плотность на атоме водорода (в точке, где находится ядро) понижается при образовании водородной связи приблизительно на 15%. При этом учитывается, что донорно-акцепторное взаимодействие $H \cdots O$ несколько повышает результирующую электронную плотность вблизи протона и его магнитное экранирование. Наряду с этими эффектами в величину химического сдвига дают определенный вклад растяжение связи $O-H$, действие электрического поля диполя соседней молекулы и наличие у нее неподеленной пары π -электронов.

К ТЕОРИИ ПРОДОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ ПАРАМАГНИТНЫХ СОЛЕЙ

С. А. Алдтшулер, К. А. Валиев

(Казанский гос. университет им. В. И. Ульянова-Ленина)

Теоретически рассмотрена парамагнитная продольная (спин-решеточная) релаксация в растворах солей элементов группы железа и редких земель. Расчеты проведены в предположении, что жидкие растворы содержат парамагнитные комплексы подобно ионным кристаллам. Нормальные колебания этих комплексов, возмущаемые брауновским движением окружающих частиц, изменяют электрическое поле, действующее на парамагнитные ионы, вызывая релаксационные переходы между различными стационарными состояниями.

Показано, что, когда интервал между нижними штарковскими подуровнями иона $\delta \sim 2 k T$, существуют два времени продольной релаксации, обусловленные: а) переходами между различными штарковскими (орбитальными) уровнями без изменения направления спина, б) переходами внутри одного штарковского уровня с изменением ориентации спина; при этом ширина линий парамагнитного резонанса обусловлена переходами первого типа.

Выводы теории находят в согласии с экспериментальными данными по растворам солей меди, хрома и марганца

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНАХ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО РЕЗОНАНСА

А. И. Ривкин

(Казанский гос. университет им. В. И. Ульянова-Ленина)

Ранее нами был описан метод исследования комплексообразования в растворах, основанный на явлении протонного магнитного резонанса. Детальное изучение метода показало, что при помощи его можно не только определить координационные числа и константы нестойкости образующихся комплексов частиц, но и, что особенно важно, получить сведения о ковалентности связей в комплексах.

Как известно, статические магнитные измерения позволяют различать лишь предельно-ковалентные комплексы. Методом протонного резонанса удается обнаружить и значительно более слабые ковалентные связи. Так, например, наличие ковалентных связей с вовлечением $3d$ орбит центрального иона установлено в комплексах: $[\text{FeF}_4]^-$, $[\text{FeBz}_3]^{3-}$, $[\text{CrCltr}_2]^{3-}$, $[\text{CuCltr}_2]^{4-}$, $[\text{CuGl}_3]^-$, $[\text{NiEn}]^{2+}$ и некоторых других¹, относительно которых каких-либо указаний на ковалентность ранее не существовало.

В настоящем докладе сообщаются данные о ковалентности связей в комплексах трехвалентного железа с ионами салициловой, сульфо-салициловой и пара-аминосульфоновой кислот, а также детально обсуждаются некоторые из ранее приводившихся примеров.

Получена грубая оценка степени ковалентности (σ - и π -связи) в ряде комплексов Fe (III) и Cr (III) в водных растворах.

Имеющийся экспериментальный материал позволил сделать некоторые обобщающие выводы:

¹ Bz^{2-} — ион пирокатехина, Cltr^{3-} — ион лимонной кислоты, Gl^- — ион гликоля; En — молекула этилендиамина

1. В процессе ступенчатого комплексообразования ковалентные связи с вовлечением $3d$ -орбит обычно возникают при заполнении четырех или шести координационных мест во внутренней координационной сфере центрального иона.

2. Если ковалентная связь образовалась при заполнении четырех координационных мест, то при дальнейшем присоединении аддендов и заполнении шести координационных мест степень ковалентности падает и т. д.

Отмечается большая универсальность предложенного метода.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Б. М. Козырев, П. Г. Тиников, В. Н. Авикумов
(Казанский гос. университет им. В. И. Ульянова-Ленина)

Исследован парамагнитный резонанс в растворах солей ионов группы железа в различных растворителях в широком диапазоне температур и частот осциллирующего магнитного поля. Изучена зависимость ширины линий и их положения от ряда факторов.

Исследовано нерезонансное парамагнитное поглощение в растворах солей ионов группы железа в присутствии сильных статических магнитных полей, параллельных осциллирующему магнитному полю. Из этих данных определены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации и константы магнитной теплоемкости в зависимости от ряда факторов. Полученные результаты сопоставлены с теориями спин-решеточной релаксации.

Из данных по парамагнитному резонансу и парамагнитной релаксации сделаны некоторые выводы, относящиеся к строению сольватных оболочек парамагнитных ионов и их устойчивости. Показана возможность характеризовать связи между ионом и молекулами сольватных оболочек

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ ЭНЕРГИИ

Л. А. Блюменфельд

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Обнаружение в белковых структурах неспаренных электронов, появляющихся при протекании ферментативных окислительных процессов, является одним из наиболее важных результатов применения метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) к биологическим объектам. После открытия этого эффекта в США Коммонером с сотрудниками мы, а затем и Коммонер исследовали формы и ширину линий ЭПР и их изменений при различных условиях протекания каталитического процесса. На основании результатов этих работ нами было высказано предположение о том, что наблюдаемые неспаренные электроны принадлежат белкам и делокализованы по системам водородно-пептидных связей, имеющихся в нативных белковых молекулах и образующих своеобразные «каналы проводимости». Таким образом, комплексы субстрат-фермент можно рассматривать как примесные полупроводники с электронной или дырочной проводимостью.

Эти представления получают дальнейшее подтверждение при исследовании спектров ЭПР γ -облученных нативных и денатурированных белков и при сравнении их со спектрами γ -облученных аминокислот и простых пептидов. Малый выход радикалов, узость линий и отсутствие сверхтонной структуры линий ЭПР в случае нативных белков свидетельствует в пользу представлений о делокализации неспаренных электронов по нативной белковой структуре. Нарушение регулярной сетки водородных связей в результате предварительной тепловой денатурации приводит к появлению после γ -облучения интенсивных широких сигналов ЭПР со сверхтонной структурой,

характерной для кристаллического глицил-глицина с изолированными водородными связями.

На основании этих представлений и некоторых дополнительных экспериментов можно предположить, что в процессах окислительного ферментативного катализа белковые структуры могут играть роль проводников первого рода, обеспечивая миграцию электронов от донора к акцептору.

Высказываются предварительные соображения о механизме трансформации энергии экзотермических окислительных реакций и ее использовании для проведения эндотермических кислотно-основных процессов, например при окислительном фосфорилировании.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ БЕЛКОВ В ДИОКСАН-ВОДНЫХ СМЕСЯХ И ДРУГИХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

С. Я. Френкель, С. Е. Бреслер

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Одним из наиболее действенных способов изучения макромолекулярной структуры глобулярных белков является метод вариации растворителя. До недавнего времени эта вариация сводилась в основном к изменениям pH или добавкам агентов (мочевины, гуанидина), действующих на водородные связи. Подобные добавки, однако, лишь косвенным образом действуют на третичную (по Линдерштрем-Лангу) структуру молекул, обусловленную в основном, ван-дер-ваальсовым взаимодействием гидрофобных боковых групп.

Вводя в растворитель малополярный компонент типа диоксана, можно «растворить» или, во всяком случае, сильно ослабить третичную структуру. Это должно привести к двум типам эффектов. Первый из них носит характер обычной денатурации и связан с изменением гидродинамического объема, а возможно, и формы макромолекул. Второй связан с неравновесностью, или, точнее, метастабильностью глобулярного состояния.

Ван-дер-ваальсовы силы в какой-то мере антагонистичны водородным связям, препятствуя при прочих благоприятных условиях свертыванию полипептидного «хребта» белка в α -спираль Полинга. Вблизи складок, образующих третичную структуру, спиральная конфигурация (вторичная структура) настолько деформирована, что соответствующие участки молекулы можно считать абсолютно беспорядочными. Однако при благоприятных условиях (если складки распрямляются) эти участки могут также стать спиральными. С другой стороны, химические «перемычки» типа ss -связи, фиксирующие такие складки, препятствуют увеличению спиральности и создают своего рода внутренне напряжения в молекуле.

Диоксан ослабляет третичную структуру; кроме того, в его

присутствии тенденция к образованию внутримолекулярных водородных связей увеличивается (по сравнению с чистой водой).

Эти общие выводы сделаны на основе анализа опытов с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) и некоторыми другими белками в смесях диоксан-вода, содержащих до 60% (а в отдельных случаях до 70%) диоксана. Вдали от изоэлектрической точки (ИЭТ) белок отлично растворим в таких смесях. При pH 2, когда в чистой воде (+ HCl) белок сильно денатурирован, добавление диоксана, не вызывая заметных изменений гидродинамических параметров, сильно снижает оптическое левовращение, что свидетельствует о значительной (на 20—25%) дополнительной спирализации полипептидных цепей.

Другой характер имеет поведение ЧСА при pH 10,5. Здесь максимум спиральности, превышающий соответствующее значение для нативного белка, достигается при объемной концентрации диоксана порядка 20%, после чего левовращение начинает возрастать; одновременно с этим происходит возрастание характеристической вязкости до 0,1 д.л./г и выше (у нативного белка $[\eta] = 0,04$).

При щелочных pH наблюдается также любопытный эффект, связанный с подавлением ионизации карбоксильных групп в присутствии диоксана. Оказывается безразличным порядок операций: добавляется ли диоксан к уже подщелоченному раствору (когда $COOH$ -группы уже успели ионизоваться), или pH подводится к 10,5 после добавления диоксана к изоэлектрическому раствору (белок при этом вначале выпадает, но после подщелачивания немедленно переходит обратно в раствор). В последнем случае получается раствор с $[\eta] = 0,2 - 0,3$ (при 40% диоксана), а спиральность оказывается больше, чем у обычного раствора. С течением времени $[\eta]$ падает, стремясь к норме для данной концентрации диоксана. Этот эффект уменьшается при добавке ацетата Na ($[\eta]$ сразу убывает в 2—2,5 раза). Из этого следует, что он связан с какими-то медленными конформационными изменениями. Агрегация же играет второстепенную роль (кажущийся мол. вес вязкого раствора всего в 1,5 раза больше, чем для обычного).

ss -связи ЧСА (17 на молекулу) мешают максимальному выигрышу во вторичной структуре (т. е. максимальной спиральности) за счет разрушения третичной. Поэтому для этого белка невозможен переход клубок $\rightarrow$ стержень, наблюдавшийся для некоторых простых полипептидов. Однако при ликвидации ss -связей титрованием полипептида или при выборе белка с меньшим количеством ss -связей описанные конформационные эффекты оказываются более выраженными.

В описанных опытах первичный эффект диоксана сводится

к ослаблению третичной структуры, благодаря чему увеличилась спирализация. Прямое спирализующее действие (т. е. ослабление конкуренции растворителя в равновесии: внутримолекулярные водородные связи $\rightleftharpoons$ связи с растворителем) наблюдается при совместном действии диоксана и мочевины. Последняя разрушает вторичную структуру, а первый препятствует этому разрушению или частично восстанавливает ее (снова в зависимости от порядка операций).

Возможна другая смесь — воды с этиленхлоргидрином. При этом прямого действия на третичную структуру, очевидно, нет, но выигрыш в спиральности все же происходит за счет ослабления конкуренции растворителя.

В заключение отмечается, что вариация растворителя является весьма общим методом исследования структуры сложных макромолекул, который может быть применен не только к белкам, но и к обычным полимерам, содержащим взаимодействующие боковые группы.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. И. Китайгородский

(Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Анализ строения органических кристаллов показывает, что основными параметрами, определяющими свободную энергию кристалла, являются плотность упаковки и симметрия, занимаемая молекулой в кристалле. Поэтому строение кристалла прежде всего определяется формой молекулы; химическая природа атомов и электрические свойства молекулы играют второстепенную роль при образовании кристалла. На основе этих идей можно с успехом предсказывать основные особенности строения кристаллов.

В последнее время мы изучали строение твердых растворов органических веществ и анализировали вид диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Результаты исследования интерпретируются с указанных позиций.

Условия растворимости в твердом состоянии можно сформулировать следующим образом. Если мысленно удалить из кристалла чистого компонента одну молекулу и заменить ее молекулой другого сорта, то при этом возникнут сокращенные или увеличенные против нормы межмолекулярные расстояния. Растворимость будет иметь место лишь в том случае, когда искажения будут незначительны. Степень «терпимых» искажений можно определять на ряде примеров. Установлено, что искажения, связанные с расталкиванием соседних молекул, менее терпимы, чем искажения, связанные с образованием пустот. Поэтому малые молекулы, вообще говоря, легче растворяются среди больших, чем наоборот.

Если вхождение чужой молекулы не вызывает больших искажений в основном кристалле, то растворимость должна иметь место во всех случаях без исключения (в противоположность тому, что имеет место для неорганических соединений, где одинаковость размеров частиц не является достаточным условием для растворимости).

Взаимное растворение обоих компонентов без больших искажений кристаллической решетки является необходимым, но недостаточным условием растворения во всех пропорциях.

Показано, что непрерывная растворимость компонентов с симметричными молекулами возможна лишь при условии одинаковой симметрии кристаллов. Если молекулы одного из компонентов асимметричны, то это ограничение снимается.

Пользуясь высказанными правилами, можно предсказывать вид диаграммы состояния. Многие примеры диаграмм состояния, известных из литературы, противоречат этим правилам и должны быть, с нашей точки зрения, ошибочными. Для ряда систем эта ошибочность была показана экспериментально.

Построены диаграммы состояния выращиванием монокристаллов в специальных термостатах при температуре начала кристаллизации. Ход кривой солидуса определялся химическим, спектральным или рефрактометрическим анализами. Особенно точно определялись эвтектические точки.

Изучена структура монокристаллов твердых растворов. Методами рентгеноструктурного анализа производилось прецизионное определение размеров элементарных ячеек, оценивалось различие в объемах эвтектических сплавов, анализировалась упаковка молекул и степень упорядоченности раствора. Результаты исследования подтвердили решающую роль факторов плотности упаковки и симметрии в стабилизации той или иной структуры твердого раствора.

В органической кристаллохимии существует обширный класс веществ, которые образуют кристаллы с правильной решеткой, но беспорядочным по ориентировкам распределением молекул. Такое состояние вещества, в котором имеет место дальний порядок в отношении «центров» молекул и отсутствует ближний порядок, можно назвать газо-кристаллическим состоянием.

Кристаллы этого типа дает камфора. Левый и правый антипод и смесь равных количеств антиподов дают тождественные кристаллические решетки. Твердые растворы антиподов камфоры по этой причине дают диаграмму состояния в виде горизонтальной линии. Мы встречаемся здесь с интересным случаем непрерывного перехода центросимметричного кристалла (рицемат) в кристалл без центра симметрии (антипод).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ

З. В. Звонкова

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Для получения практически важных материалов с особыми физико-химическими свойствами необходимо проведение широких исследований природы химической связи. Весьма существенным является обобщение фактических результатов по структурным характеристикам, получаемым при исследовании атомного строения молекул и комплексных соединений.

Приводятся результаты кристаллохимических обобщений по природе σ - и π -связей на примере атомного строения соединений, содержащих $>N-C \equiv S$ и $>N-C \equiv O$ группы.

Из рентгеноструктурных исследований сделан вывод, что по мере уменьшения расстояний $C-N$ расстояния $C=S$ уменьшаются и при уменьшении расстояний $C-N$ расстояния $C=O$ увеличиваются. Это показывает, что природа химической связи в соединениях с тионовыми и карбонильными группами различная.

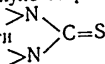
По данным кристаллохимии перераспределение зарядов происходит в соответствии с величинами электроотрицательности атомов в группах $>\overset{+}{N}=\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ и в ковалентной группе родана $\overset{+}{S}=C=\overset{+}{N}$. Это приводит к увеличению межатомных расстояний $C=O$ (или $C=S$) при сокращении расстояний $C-N$.

В группах $>N-C \equiv S$ и в изородановой группе $N=C \equiv S$ усиление π -взаимодействия свободной пары электронов атома азота с π -электронами группы $>C \equiv S$ приводит к сокращению межатомных расстояний $C-N$ и $C=S$.

Вследствие значительного участия свободной пары электронов атома азота в образовании химических связей под влиянием связей $>C=S$, даже в связях $C-N$, которые лишены

в химических формулах как одинарные, происходит большое сокращение расстояний C—N до 1,28 Å по сравнению с расстоянием C—N 1,47 Å в алифатических аминах (каптакс-2-меркаптобензтиазол, тиомочевина). Расстояния C=S сокращаются до 1,60 Å по сравнению с расстоянием 1,81 Å в одинарной связи.

При появлении стерических препятствий в молекуле тетраметилтиомочевины атомы азота выходят из плоскости



связей. При этом происходит ослабление π -взаимодействия свободной пары электронов атома азота с p_π -электронами группы $>C=S$ и расстояния N—C и C=S удлиняются.

Можно ослабить π -взаимодействие, уменьшая валентный угол NCN до 110° при замыкании связей в пятичленный цикл в молекуле этилтиомочевины. При этом расстояния удлиняются: S=C 1,71 Å и C—N 1,32 Å; при увеличении валентных углов NCN и NCS до 129° соответственно в молекулах тиомочевины и каптакса межатомные расстояния вследствие увеличения степени s -электронного состояния атома углерода в связях C—N сокращаются: S=C 1,61 Å и C—N 1,28 Å. Это является примером взаимодействия σ - и π -химических связей.

Введение атомов серы в пятичленный цикл способствует усилению взаимодействия свободной пары электронов атома азота с электронами атома углерода из-за уменьшения валентного угла атома серы до 83° и увеличения валентного угла атома углерода (каптакс, 2-5-дифенилтиодиазол).

Приводятся структурные факторы для комплексных соединений металлов с аддендами, содержащими тионовые группы (диэтилдитиокарбоматы, тиомочевина, тиоацетамид).

СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ, СТЕКОЛ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

В. В. Тарасов

(Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева)

Стекла должны быть отнесены к неорганическим высокополимерам по природе химических связей и по способности образовывать непрерывные каркасы из атомов.

Полимеризационная структура стеклообразующих каркасов играет выдающуюся роль в отношении ко многим механическим, термическим и химическим свойствам стекла.

Многие бескислородные стекла, например такие, в которых атомы кислорода заменены атомами серы, селена или теллура, обладают помимо ионной еще и значительной электронной электропроводностью. Они являются полупроводниками.

В понимании электрических свойств стеклообразных полупроводников большое значение имеет природа химических связей внутри стеклообразующих каркасов и полимерное строение последних.

Возможен известный синтез структурных теорий полупроводников, высокополимеров и стекол, так как в каждой из этих областей определяющую роль играет преимущественно ковалентный характер химических связей и образование непрерывных высокополимерных структур.

Применение квантовой теории теплоемкости цепных и слоистых структур, разработанной автором в 1945--1950 гг., к ряду простых дальтонидных стекол позволило убедиться в их цепочечном строении.

Метод основан на обработке данных по теплоемкостям стекол при низких температурах (от 5 до 300° K) при помощи одной из основных формул упомянутой теории

$$C_{1(3)} = 3R \frac{T}{\theta_1} \int_0^{\theta_1/T} \left(\frac{x}{2}\right)^2 \operatorname{csch}^2\left(\frac{x}{2}\right) dx + 36R \frac{T^3}{\theta_3^3} \times \\ \times \int_0^{\theta_3/T} \left(\frac{x}{2}\right)^4 \operatorname{csch}^2\left(\frac{x}{2}\right) dx \quad (1)$$

Эта формула выражает теплоемкость цепочечной структуры в зависимости от температуры T через два параметра: $\theta_1 = \hbar \omega_{\max}/k$ и $\theta_3 = \hbar \omega'/k$, пропорциональные максимальной частоте «внутренних» колебаний цепей $\omega_{\max}$ и внешних колебаний цепочечной структуры ω' .

При низких температурах, т. е. при $T \rightarrow 0$, а практически при $T \ll \frac{1}{7} \theta_1$ и $\theta_3/\theta_1 \leq 0,1$, выражение (1) переходит в закон прямой пропорциональности

$$\lim C_{1(3)} = \pi^2 R \frac{T}{\theta_1}. \quad (2)$$

Путем обработки экспериментальных данных по низкотемпературным теплоемкостям на основе формул (1) и (2) в наших прежних работах, помимо параметров элементарных цепей Se и Te, было установлено цепочечное строение MgSiO_3 , Na_2SiO_3 (кристалл и стекло), V_2O_3 (стекло), As_2O_3 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 (тефлон), Na/PO_3 (кристалл и стекло) и др.

Найденные частоты $\omega_{\max}$ находятся в согласии с данными красного и раман-спектров.

Проводится исследование (тем же методом) ленточного и слонстого строения халькогенидов и халькогенидных стекол и полупроводников состава $\text{A}_2\text{VB}_3\text{V}$ (в первую очередь стеклообразного As_2S_3).

При этом мы исходим из ленточных мотивов антимонита (Sb_2S_3) по Гофману и валентинита (Sb_2O_3) по Берджеру и Гендрику или «слонстого» мотива типа аурипигмента по Ито.

Можно полагать, что указанные типы полупроводниковых соединений состава A_2B_3 , обладающие ленточными мотивами, лежащими в основе их строения, не менее распространены, чем соединения с sp^3 — тетраэдрическими связями и со структурой цинковой обманки или вюрцита. Как известно, последние имеют много представителей состава АВ среди соединений элементов III—V; II—VI и IV—IV групп.

С помощью того же метода нами недавно подтверждено цепочечное или ленточное строение кристаллической и стекло-

видной безводной буры. При этом использовались результаты новых измерений теплоемкостей $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в интервале 6—350° К, выполненные в 1957 г. Э. Ф. Веструмом и Г. Греннром.

Большая величина $\theta_1 = 1890^\circ$ в случае $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, при этом точно совпадающая с полученной нами ранее для стекловидного борного ангидрида, указывает на тождество силовых коэффициентов связей между бором и кислородом в случае B_2O_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ЗНАЧЕНИЯ РАДИУСОВ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ИХ ЭЛЕКТРОННЫМ АНАЛОГАМ

К. Г. Скориков

(Владивостокское высшее мореходное училище)

Известно, что радиус иона прежде всего зависит от величины его заряда и потенциала ионизации. Следующая безразмерная величина может являться его характеристикой

$$\frac{E_Z r_Z}{(Ze)^2},$$

где E_Z — потенциал ионизации иона (в эв);

r_Z — радиус иона (в ангстремах);

Z — заряд иона;

e — заряд электрона (в эл. стат. ед.).

Если учтены основные факторы, то для элементов, являющихся электронными аналогами, данная безразмерная величина должна быть постоянной. Для элементов с равной валентностью это выражение упрощается:

$$E_Z r_Z = k, \quad (1)$$

где k — постоянная электронного аналога.

На основе литературных данных по уравнению (1) определены постоянные ионов для элементов от седьмой до первой группы включительно. Для каждого значения радиуса иона вычислена постоянная иона и среднее значение ее. Для характеристики элементов всей подгруппы вычисляется среднее значение постоянной подгруппы и определяется процент отклонения среднего значения постоянной иона от среднего значения постоянной подгруппы

Установлено, что в пределах $\pm 10\%$ для электронных аналогов большинства изученных элементов при характеристической валентности наблюдается постоянство значения произведения потенциала ионизации и радиуса соответствующего иона.

По значению средних постоянных подгрупп делается вывод, что известные значения радиусов ионов Ga^{3+} , Ge^{4+} и Cu^{1+} являются сильно заниженными.

О ХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

М. И. Усанович

(Казахский гос. университет им. С. М. Кирова, Алма-Ата)

При переходе от индивидуальных веществ к гомогенным смесям, т. е. растворам, возникает новая категория — относительная концентрация веществ, т. е. состав раствора. Эта категория специфична для растворов, поэтому основной задачей теорий последних является установление зависимости между свойствами раствора, свойствами компонентов и их относительной концентрацией.

Закон Рауля (уравнение состояния растворов), вопреки распространенному взгляду, соблюдается в очень многих случаях и притом без всяких концентрационных ограничений. Представление об идеальных растворах как о растворах идеально-разбавленных неправильно, а введение понятий о совершенных или регулярных растворах нецелесообразно.

Общепринятое объяснение отступлений от закона Рауля сравнением сил перекрестного межмолекулярного взаимодействия с силами межмолекулярного взаимодействия в каждом из компонентов в отдельности неудовлетворительно, так как исключает знакопеременные отступления. Это объяснение нельзя распространить на случай химического взаимодействия между компонентами, потому что оно не учитывает специфики химического взаимодействия — изменения концентраций.

Учет химического взаимодействия должен производиться на основе закона действия масс. Применяя этот закон, можно показать, что химическое взаимодействие между компонентами раствора приводит к знакопеременным отступлениям от закона Рауля в тех случаях, когда образуется соединение неэквивалентного состава.

Перемена знака отступлений от закона Рауля в случае химического взаимодействия приходится на состав, зависящий только от стехиометрических коэффициентов реакции и не зависящий от глубины химического взаимодействия, т. е. от константы равновесия

Если один из компонентов ассоциирован, а для вычисления молекулярных долей принимается его формульный молекулярный вес, то в диаграмму состояния таким расчетом вносятся искажения, неправильно толкуемые как отступления от закона Рауля.

Высказанные положения иллюстрируются диаграммами упругости пара и плавкости двойных систем, теоретически построенными в предположении о различных химических взаимодействиях между компонентами.

При расчете все коэффициенты активности положены равными единице и наложено условие соблюдения закона Рауля в общем виде, т. е. $p_i = P_i x_i$, где p_i — парциальная упругость пара, x_i — молярная доля того же компонента, а P_i — упругость пара того же компонента при данной температуре. Таким образом, отступления от закона Рауля на рассмотренных диаграммах являются лишь кажущимися.

Анализ показывает, что кривые упругости пара и плавкости при наличии химического взаимодействия во многих случаях (в зависимости от стехиометрических коэффициентов уравнения реакции) ни при каких разбавлениях не имеют общей касательной с кривой, соответствующей отсутствию взаимодействия. Другими словами, в этих случаях невозможно получить идеально-разбавленный раствор.

Применение закона действия масс отличает химическую теорию растворов от физической. Никакой учет сил взаимодействия между молекулами компонентов не приводит к выражениям, адекватным закону действия масс, так как лишь этот закон содержит стехиометрические коэффициенты.

Познание реальных равновесий в растворах и, следовательно, развитие теории растворов несомненно тормозится так называемым учением об активностях, создающим иллюзию объяснений, а в действительности ничего не объясняющим.

ЯВЛЕНИЯ ИЗМЕНЧИВОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ПОЛИМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

С. С. Уразовский

(Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина)

Ранее нами было установлено, что различие в свойствах полиморфных модификаций веществ в большинстве случаев сохраняется и после плавления или растворения кристаллов.

При этом наблюдается две группы явлений:

1) Отражение фазовых превращений на кривых температурной зависимости некоторых свойств жидкостей и растворов, т. е. возникновение особых точек (аномалий) на $X(T)$ — кривых в области температур, соответствующих точкам плавления, и полиморфных превращений в твердых фазах;

2) Сохранение различий в свойствах монотропно-полиморфных модификаций одного и того же вещества в растворах.

К первой группе относятся наблюдавшиеся нами, а также другими исследователями аномалии в температурной зависимости вязкости, электропроводности, диэлектрической проницаемости на обычных и сверхвысоких частотах, показателя преломления, коэффициента эллиптичности отраженного света, теплопроводности, теплоемкости и поверхностного натяжения. Появление аномалий для некоторых свойств носит столь устойчивый и отчетливый характер, что может быть рекомендовано как новый весьма чувствительный и надежный метод фазового анализа. В последнее время открытый нами эффект отражения фазовых превращений в температурной зависимости различных свойств жидкостей и растворов успешно используется итальянскими учеными в их систематических исследованиях температурной зависимости поверхностного натяжения растворов.

Ко второй группе явлений относятся установленные нами различия в свойствах стабильных и метастабильных модификаций многих органических веществ (в особенности карбоновых кислот) в неводных растворах. Нами наблюдались раз-

личия в кажущемся (криоскопическом) молекулярном весе, реакционной способности, спектрах комбинационного рассеяния, оптической активности, электропроводности и константах диссоциации.

В последнее время мы детально исследовали электролитические свойства отдельных модификаций монохлоруксусной, гликолевой и α, β -дибромпропионовой кислот в неводных растворах.

Определения констант диссоциации производились двумя независимыми методами — путем измерения электропроводности и потенциометрическим методом.

В результате проведенных исследований установлены существенные различия в константах диссоциации отдельных модификаций одной и той же кислоты, достигающие значений $\Delta pK = 3,7$ (эда соответствующих изоконцентрационных цепей, составленных из растворов одинаковой концентрации разных модификаций, достигала 110 мв).

Установлено также, что различие в электролитической силе сравниваемых модификаций возрастает с концентрацией раствора и с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя, т. е. в состоянии наименьшей диссоциации кислот. Постоянство констант диссоциации наблюдается только в разбавленных растворах, начиная с 0,005 N; в них же соблюдается равенство отношений электропроводности и коэффициента активности $\frac{\lambda_B}{\lambda_A} = \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$.

При стоянии растворов наблюдается медленное превращение метастабильных (β) модификаций в стабильные (α), которое протекает необратимо по схеме:

β -молекулы $\rightarrow$ α -молекулы $\leftarrow$ ионизированное состояние.

Наблюдаемые эффекты объясняются различием в молекулярных конфигурациях отдельных модификаций кислот, основанном на торможении ОН-групп в положениях, создающих различные формы ассоциации: межмолекулярную (димерную) для α -модификаций и внутримолекулярную (Н-связь с галогеном) — для β -модификаций.

Аналогичные объяснения предложены и для других ранее наблюдаемых явлений изменчивости молекулярных конфигураций, названных нами молекулярным полиморфизмом, источником которых могут служить различного рода низкоэнергетические превращения (от 0,5 до 5–7 ккал/моль), как-то: изомерия ассоциации, выход из компланарного состояния и др. протекающие (заторможенные) в жидкостях и растворах как явления сопряженного внутри и межмолекулярного взаимодействия.

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Д. С. Циклис
(Гос. научно-исследовательский
и проектный институт
автомобильной промышленности, Москва)

В девяностых годах прошлого столетия Ван-дер-Ваальс, а позже Камерлинг, Оннес и Кеезом на основе теории складок высказали предположение о возможности существования ограниченной взаимной растворимости газов. Они указывали на возможность двух типов равновесия газ — газ, отличающихся ходом критических кривых.

Критическая кривая систем первого типа, отходящая от критической точки менее летучего компонента, согласно теории направляется сначала в сторону более высоких температур, затем проходит через максимум H , после чего направляется в сторону более низких температур. На критических кривых в системах второго типа имеется температурный минимум.

Из наших данных следует, что все системы с гелием имеют первый тип критической кривой, а остальные системы — второй. Изменения хода кривой в H мы не наблюдали.

Наличие двух фаз означает, что между ними имеется поверхность раздела. Мы наблюдали эту поверхность визуально в системе гелий — этилен при температуре 18° и давлении 400 атм. При исследовании систем, имеющих второй тип критической кривой, в ряде случаев наблюдалось баротропное явление.

Из экспериментальных данных видно, что центральной точкой системы второго типа является точка D (так называемая двойная гомогенная точка), в которой происходит слияние критических точек равновесия газ — газ и жидкость — газ. Эту точку можно рассматривать как совпадение точек возврата левых и правых ветвей равновесия жидкость — газ. А точки максимумов растворимости жидкости в газе и газа в жидкости — это постепенно «выродившиеся» точки возврата.

Исследованные нами растворы нельзя считать правильными. Однако симметрия кривых равновесия газ — газ позволяет применить к этим растворам некоторые положения теории правильных растворов. Круге-левский показал, что гильденбрандовский параметр растворимости $\Delta = \left[\frac{-E}{v} \right]^{1/2}$, где E энергия компонента, а v его молярный объем, можно использовать как критерий ограниченной растворимости. Для вычисления Δ нужно знать E . Согласно гипотезе ван-Драпена в критической точке отрицательная потенциальная энергия $E = 3/2 RT_{кр}$, когда $\Delta^2 = 3/2 \frac{RT_{кр}}{v}$. Чем больше разница между Δ компонентов

смеси, тем более вероятным становится разделение на фазы. Подсчеты показали, что наши экспериментальные данные подтверждают эти предположения.

Некоторые результаты эксперимента можно объяснить, как показал М. И. Темкин, и с позиций теории Ван-дер-Ваальса. Особенности поведения систем с гелием (в частности, бедной гелием фазы) позволяют, по предложению А. А. Жуховицкого, подойти к трактовке растворов аналогичных жидким растворам внедрения с дырочной структурой.

Этилен (и другие газы) при высоких давлениях является средой, обладающей «дырками» (расстояниями между молекулами, сближенными высоким давлением), в которых размещается гелий. Число дырок z можно вычислить по следующему выражению, выведенному в предположении, что раствор второго компонента в гелии является идеальным

$$N_A^I = [1 - N_{He}^I N_A^I Z]^z,$$

где N_A^I — молярная доля тяжелого компонента в легкой фазе,

N_{He}^I — молярная доля гелия в тяжелой фазе,

N_A^I — молярная доля тяжелого компонента в тяжелой фазе.

Из этого выражения следует, что при $Z \rightarrow N_{He}^I / N_A^I \rightarrow 0$, что совпадает в результатами экспериментов, согласно которым содержание этилена (и других газов) в гелии падает с давлением

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ, ВЯЗКОСТЬЮ И СЖИМАЕМОСТЬЮ ЖИДКОСТЕЙ И ЖИДКИХ РАСТВОРОВ

А. З. Голык

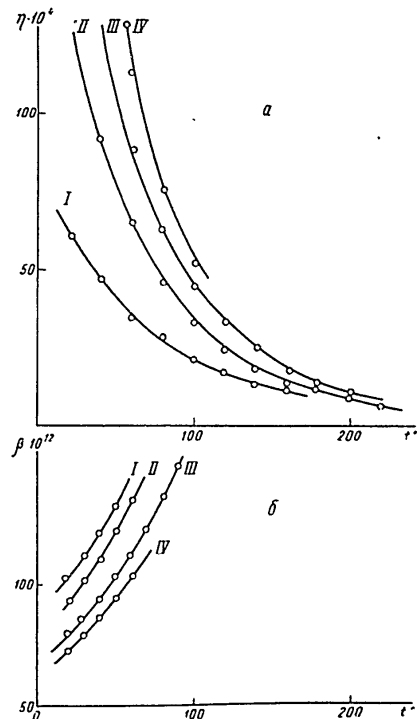
(Киевский гос университет им. Т. Г. Шевченко)

Показано, что в наиболее простом виде связь вязкости и сжимаемости со структурой вещества в жидком состоянии проявляется среди веществ, обладающих одинаковым типом кристаллической решетки и междумолекулярных сил в твердом состоянии; как правило, в жидком состоянии такие вещества также обладают сходным строением и одинаковым типом междумолекулярной связи.

Установлено, что полимеры вязкости жидкостей, обладающих сходным строением, располагаются тем выше, а сжимаемости тем ниже, чем больше силы связи.

Для того чтобы укрепить это заключение и исключить случайные обстоятельства, мы исследовали вязкость и сжимаемость растворов, компонентами которых являются вещества, обладающие сходным строением. Варьируя концентрацию, мы можем изменять силы взаимодействия и функцию радиального распределения и вслед за этим — положение политерм интересующих нас свойств. Опыт показал, что в таких системах можно получить множество растворов, политермы вязкости и сжимаемости которых совпадают.

При помощи монохроматических рентгеновых лучей изучена структура изовязкостных амальгам цинка и кадмия; в пределах ошибок опыта она оказалась одинаковой. В прозрачных средах политермы изотропного рассеяния совпадают. Это дает основание предполагать, что изовязкостные вещества обладают одинаковой структурой, т. е. являются изоструктурными. Металлические изовязкостные вещества имеют различную электропроводность и все изученные изовязкостные растворы обладали различной плотностью.



Политермы вязкости (а) и сжимаемости (б) одноатомных спиртов:
I — метанол, II — этанол, III — пропанол, IV — бутанол

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

И. И. Рузавин

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

Усовершенствованным вариантом относительного метода плоского слоя определены коэффициенты теплопроводности водных растворов большого числа электролитов в широком диапазоне концентраций при 25°. Точность измерений составляла $\pm 0,1\%$.

Обычным путем рассчитаны кажущиеся моляльные теплопроводности φ_k . Экстраполяцией зависимости φ_k от моляльности m на бесконечное разбавление получены кажущиеся моляльные теплопроводности при бесконечном разбавлении. Приняв по аналогии с теплоемкостями (А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин) значения кажущихся теплопроводностей ионов C_4^{+} и I^{-} равными, мы рассчитали кажущиеся теплопроводности отдельных ионов. После этого было установлено наличие аддитивности ионных теплопроводностей.

Кажущаяся теплопроводность ионов в растворе почти не зависит от зарядов, но наблюдается вполне определенная зависимость от водных радиусов ионов, причем с ростом радиуса растет кажущаяся теплопроводность.

Этим же методом были исследованы водные растворы ряда неэлектролитов. В отличие от растворов электролитов установлено незначительное изменение кажущейся теплопроводности неэлектролитов от концентрации, что указывает на отсутствие влияния гидратации на теплопроводность неэлектролита.

Полученный материал позволяет заключить, что в процессе переноса тепла в растворах большую роль играют размеры растворенных частиц, влияющих на структуру воды и этим изменяющие ее теплопроводность. Но наряду с объемными факторами, очевидно, в переносе тепла немаловажную роль играет движение электронов

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ И СВОЙСТВАМИ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

С. М. Петров

(Харьковский инженерно-экономический институт)

Поляризация тесно связана со структурой и свойствами жидкостей и растворов.

Наиболее простой вид имеет связь поляризации с теми физическими свойствами вещества, которые определяются структурой жидкости и характером межмолекулярного взаимодействия. Для жидкостей с близкими молекулярными структурами и одним типом межмолекулярного взаимодействия удастся найти сравнительно простые полуэмпирические и эмпирические уравнения (иногда линейные), связывающие данное свойство с поляризацией.

Для жидкостей с одинаковой структурой величины $4\pi^2\rho(r)$ (где $\rho(r)$ — функция атомного размещения, вычисляемая из углового распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей) являются в точках максимумов в широком интервале температур функцией от поляризации. Координационное число молекул, рассчитанное из кривых радиального распределения, также является линейной функцией от поляризации.

Для гидроксилсодержащих жидкостей (воды, спиртов) величина частоты группы ОН в широком интервале температур (от -250° до $+120^\circ$) является линейной функцией от поляризации.

Рассмотрение величин констант диссоциации кислот и оснований, ассоциации двойников и тройников, кетозольного равновесия, равновесия димер-мономер, а также величин коэффициентов распределения, растворимости соединений в растворителях с одинаковым типом межмолекулярного взаимодействия показывает, что все эти величины тесно связаны с поляризацией как растворителя, так и растворенного вещества.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ УМЕРЕННЫХ И ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Н. Е. Хомутов

(Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева)

Излагается дальнейшее развитие и показывается полезность предложенного автором простого приближенного метода расчета некоторых термодинамических свойств растворов умеренных и высоких концентраций, а также кинетики реакций, протекающих в этих растворах. В основе способа лежит учет собственного объема и сольватации растворенного вещества путем введения понятия активной концентрации (отношение числа молей растворенного вещества к той части объема раствора, которая не занята частицами растворенного вещества).

Введение понятия активной концентрации позволяет представить коэффициент активности f как произведение $f = f_k f_c$ (ковольюнного f_k и силового коэффициентов активности f_c) и в соответствии с этим в выражении для химического потенциала выделить два слагаемых $RT \ln f_k$ и $RT \ln f_c$, характеризующих влияние собственного объема и сил взаимодействия частиц на эту величину. Такое расчленение облегчает анализ влияния концентрации растворенного вещества на его термодинамические свойства, кинетику реакций и некоторые физические процессы, а также позволяет осуществлять расчеты ряда важных величин.

Излагается разработанная на основе этого метода схема расчета электролитической диссоциации сильных кислот (HNO_3 , HClO_4) в области умеренных и высоких концентраций из опытных данных по коэффициентам активности. В основе этой схемы лежит применение формулы

$$\lg f_{\pm} = - \frac{AV_c}{1 + aBV_c} - \lg(1 - cV_k)$$

и ее приближенных выражений. Первое слагаемое правой части вычисляется при помощи теории Дебая и Гюккеля, а второе слагаемое равно $\lg f_k$. Приводится простой путь нахождения величин a , V_k и α (степень диссоциации) из опытных данных по коэффициентам активности. Рассчитанные величины α сопоставлены с результатами оптических исследований диссоциации сильных кислот.

Рассматривается связь коэффициентов высаливания и ковольюнных коэффициентов активности электролитов. Обсуждаются возможности применения этого метода для расчета гидратации и теплот разбавления электролитов. Приводятся опытные данные по распределению йода между двумя растворителями в концентрированных растворах и результаты их количественной обработки при помощи данного метода.

В водных растворах некоторых неэлектролитов величина f_c близка к единице и практически не меняется с изменением концентрации. Для таких веществ зависимость свойств от концентрации описывается уравнениями, в которых вместо обычной концентрации вводится понятие активной концентрации. К числу таких веществ относятся сахара и глюкоза.

Показано, что для растворов этих веществ не только термодинамические свойства, но и кинетика реакций инверсии сахарозы и муторотации глюкозы описываются кинетическими уравнениями, в которых вместо обычной концентрации с вводится величина f_k .

Приведены опытные данные по изучению кинетики реакций инверсии сахарозы и муторотации глюкозы в концентрированных растворах. Анализ этих данных показал, что наблюдаемая константа скорости K_n возрастает с возрастанием концентрации сахарозы и глюкозы в растворе в соответствии с предсказаниями теории, т. е. подчиняется уравнению $\lg K_n = kc$. Наблюдено, что зависимость константы скорости инверсии сахарозы от концентрации водородных ионов раствора выражается уравнением $\lg K_n = K_1 c_{\text{H}^+}$. Это соотношение соответствует упрощенному теоретическому выражению ковольюнного коэффициента водородных ионов. Величины K и K_1 пропорциональны ковольюмам сахара и концентрации водородных ионов в растворе.

Рассматриваются также другие примеры, иллюстрирующие полезность предложенного метода учета собственного объема и сольватации в расчетах свойств растворенных веществ.

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ КИСЛОТ В ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРАХ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Ю. В. Цеханская

(Гос. научно-исследовательский и проектный институт
азотной промышленности, Москва)

Химические потенциалы компонентов вблизи критической точки двойного раствора почти не зависят от его состава. Эта особенность термодинамики критических явлений оказывает решающее влияние на протекание процессов, связанных с переносом вещества.

Ранее было установлено, что диффузия в двойных жидких растворах в критической области прекращается. В настоящее время выяснено влияние особенностей критической области на кинетику гетерогенных процессов, протекающих при различных гидродинамических режимах.

Методом вращающегося диска измерены скорости растворения терефталевой кислоты в растворах триэтиламина — вода и в растворах гексаметиленмина — вода при ламинарном и турбулентном режимах. Измерены также скорости растворения адипиновой, себациновой и салициловой кислот в растворах триэтиламина — вода при ламинарном режиме.

Все эти твердые кислоты практически нерастворимы или незначительно растворимы в воде. Соли же этих кислот и триэтиламина, а также гексаметиленмина хорошо растворимы в воде.

Результаты измерения скоростей растворения перечисленных выше кислот в растворах вода — триэтиламин и вода — гексаметиленмин при ламинарном режиме приводят к двум основным выводам:

1. Экспериментально найденные значения диффузионных потоков триэтиламина и гексаметиленмина в разбавленных водных растворах совпадают с вычисленными по уравнению В. Г. Левича для конвективной диффузии на поверхность вращающегося диска при ламинарном режиме.

51

2. При дальнейшем увеличении концентрации триэтиламина и гексаметиленмина в растворе (по мере приближения к критическому составу) диффузионные потоки триэтиламина и гексаметиленмина практически перестают зависеть от состава раствора.

Результаты растворения терефталевой кислоты в растворах гексаметиленмина — вода и триэтиламина — вода при турбулентном режиме показывают, что в критической области диффузионные потоки гексаметиленмина и триэтиламина также не зависят от состава раствора.

Практическое постоянство диффузионного потока в критической области является следствием прекращения диффузии в этой области.

Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич развили теорию конвективной диффузии применительно к двойным растворам в критической области, когда коэффициент диффузии сильно зависит от концентрации. Вычисленные Ю. Б. Ивановым и В. Г. Левичем значения диффузионного потока триэтиламина для случая растворения терефталевой кислоты в растворах вода — триэтиламин хорошо согласуются со значениями, найденными экспериментально.

Таким образом, решение уравнений конвективной диффузии с учетом особенностей термодинамики критической области и опытные данные показывают, что скорость гетерогенной химической реакции в критической области не зависит от состава раствора.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМАХ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ — ГАЗ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
И ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. Д. Ефремова

(Гос. научно-исследовательский и проектный институт
азотной промышленности, Москва)

Исследованы фазовые равновесия твердое тело — жидкость — газ в системе меламина — аммиак (критическая температура аммиака $132,4^\circ$, температура плавления меламина 354°). Применялись три различных метода: метод запаянных стеклянных ампул, динамический метод и метод исследования фазовых равновесий по перелому на кривых состав — свойство.

Полученные данные по фазовым равновесиям в системе меламина — аммиак (данные по растворимости меламина в жидком и газообразном аммиаке и растворимости аммиака в жидком меламине) позволили построить общую диаграмму фазовых равновесий в этой системе. Полученная фазовая диаграмма хорошо согласуется с представлениями теории.

МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ
ИНДИФФЕРЕНТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
ПРИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ
ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

В. Е. Тартаковская

(Ленинградский институт советской торговли им. Ф. Энгельса)

При помощи перенесения системы в индифферентный растворитель нами произведены систематические исследования различных физических свойств двойных систем.

Для систем, образуемых бензойной кислотой с пара- и орто-толуидином в бензоле, удалось получить полные изоконцентраты вязкости, отражающие образование соединений между компонентами и характер их диссоциации.

К числу систем, изучение которых в жидкой фазе является особенно затруднительным, относятся системы, образуемые двумя солями. Поэтому представлялось интересным применить для изучения этих систем тот же метод перенесения их в индифферентный растворитель, выбрав в качестве последнего воду.

Мы подошли к решению этого вопроса при помощи изучения электропроводности, вязкости, криоскопии, рефрактометрии и исследования упругостей пара изучаемых систем.

Нами исследованы системы: 1. $KCl - MgCl_2 - H_2O$ 2. $CuCl_2 - KCl - H_2O$ 3. $CuCl_2 - NH_4Cl - H_2O$ 4. $CuSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ 5. $CuSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ 6. $NaCl - KCl - H_2O$

Показано, что на изотермах-изоконцентрах выявляются комплексные ионы, образующиеся в водных растворах солей

О РАСТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Е. К. Никитин

(Саратовский гос. медицинский институт)

Проведено исследование растворимости изоамилового спирта в бинарных смесях воды с изопропиловым спиртом, этиловым спиртом и диоксаном. Исследование выполнено физическим титрованием водой до порога помутнения ненасыщенных растворов исследуемого вещества в органическом растворителе как одним из компонентов смешанного растворителя, возникающего к моменту насыщения титруемой смеси растворенным веществом.

Во всех случаях выполняется эмпирическое уравнение экстенсивного характера:

$$\frac{S_1}{S} = \left[\frac{c_1}{c} \right]^n,$$

где S_1 — растворимость исследуемого вещества в контрольной смеси воды с органическим растворителем при концентрации c_1 последнего, а S и c — соответственно то же для любой водной смеси того же органического растворителя.

Исследовано влияние природы органического растворителя и температуры на величину показателя n в уравнении расчета.

Изменением растворяющей способности водных бинарных смесей органических растворителей при физическом титровании их водой можно пользоваться и с аналитическими целями. В последнее время в нашей лаборатории в аналитических же целях использовано титрование водой и тогда, когда исследуемое вещество лучше растворяется в воде, чем в органическом растворителе. В этом случае гетерогенная смесь определяемого вещества с органическим растворителем (осадителем, прибавляемым для высаливания определяемого вещества) титруется водой до момента гомогенизации смеси.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КАРБАНИОНОВ И ИХ СРАВНЕНИЕ СО СПЕКТРАМИ КАРБОНИЕВЫХ ИОНОВ

И. В. Астафьев, А. И. Шатенштейн

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

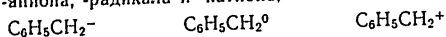
Впервые систематически изучены электронные спектры карбанионов, образующихся при кислотной ионизации жирноароматических углеводов и их производных. Сняты спектры двадцати карбанионов типа $\text{Ag}\bar{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{Ag}_2\bar{\text{C}}\text{H}$, $\text{Ag}_3\bar{\text{C}}$ и др., полученных действием амида калия и едкого калия на соответствующие углеводороды и их производные, растворенные в жидком аммиаке. Подтверждено участие карбанионов в ряде реакций изотопного обмена водорода и реакции изомеризации, осуществляемых в растворе амида калия в жидком дейтероаммиаке. Появление устойчивых карбанионов сопровождается резким ускорением водородного обмена между аммиаком и углеводородом.

Выявлены некоторые закономерности в спектрах карбанионов. Спектры карбанионов сопоставлены со спектрами карбоновых ионов (карбокатионов) сходного строения.

В жирноароматических углеводородах и их производных при ионизации алифатической $\text{C}-\text{H}$ связи наблюдается значительный сдвиг поглощения (до $20\,000\text{ см}^{-1}$) в сторону длинных волн. Этот сдвиг объясняется переходом углеродного атома в состояние тригональной гибридизации и сопряжением его негибридизированной p -орбиты с p -орбитами ароматических систем. Удлинение цепи сопряжения ароматических систем углубляет окраску анионов и повышает ее интенсивность. Введение нуклеофильных заместителей в π -положения бензольных колец анионов почти не меняет глубину окраски, но снижает ее интенсивность тем сильнее, чем нуклеофильнее заместитель.

Получен следующий ряд нуклеофильности: $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 > > -\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{C}(\text{CH}_3)_3 \approx -\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5) > -\text{H}$. Заряд частиц принципиального значения не имеет. Трифе-

нилметил-анион, -радикал и -катион могут служить в этом отношении типичными примерами. Они окрашены, их кривые поглощения образуют максимум в видимой области на участке 500—400 мμ. Для спектров простейших частиц такого типа: бензил-аниона, -радикала и -катиона,



в последние годы проведены независимо три квантово-механических расчета методом молекулярных орбит. Все три расчета предсказывают поглощение в видимой области и сходство спектров ионов (аниона и катиона). Результаты расчетов удовлетворительно согласуются между собой, а также с экспериментальными данными, полученными для более сложных частиц.

Теоретическому предсказанию о сходстве спектров бензильных ионов соответствует выявленное в данной работе экспериментальное сходство спектров несколько более сложных ионов: дифенилметил-аниона и -катиона ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^\pm$ ($\lambda_{\text{макс}} = 440$ мμ, $\lg \Sigma_{\text{макс}} = 4,6$).

Дальнейшее усложнение строения ионов, в частности, введение третьей фенильной группы приводит к расхождениям в спектрах. Наблюдается различное, нередко противоположное влияние заместителей на спектры аниона и катиона.

Для сравнения были измерены также спектры амид-анионов $\text{H}_2\text{N}_4^-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-$, образующихся при кислотной ионизации N—H связей.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Н. И. Турьян

(Кишиневский государственный университет им. Т. Г. Шевченко)

Полярнографическим методом изучены константы нестойкости хлористых комплексов Cd, йодистых комплексов Cd и Pb и тиосульфатных комплексов Cd в интервале $\mu = 0,01-3$.

Поскольку можно было предположить значительное влияние на стехиометрическую константу нестойкости коэффициента активности двухвалентного иона металла, были определены полярнографическим методом $f_{\text{Cd}^{2+}}$ в зависимости от μ .

Найденные $f_{\text{Cd}^{2+}}$ исключительно хорошо согласуются с вычисленными по уравнению Дэвиса

μ	$[\text{CdCl}]^+$			$[\text{CdI}]^+$			$[\text{Pb}]^+$			$[\text{CdS}_2\text{O}_3]$		
	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_3 \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_3 \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_3 \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_3 \cdot 10^3$
0,01	1,5	1,0		2,5	1,6		6,3	4,2		3,4	1,5	
0,1	2,0	0,7		4,0	1,4		10	3,6		11	1,4	

В таблице приведены стехиометрические константы нестойкости K_1 простейших комплексных ионов при низких μ , а также соответствующие термодинамические константы нестойкости K_1^0 .

K_2 и K_3 уменьшаются с ростом μ при $\mu > 0,1$ (см таблицу ниже).

Расчет K_2^0 и K_3^0 может быть выполнен с известным приближением при помощи уравнения Дэвиса.

Проведенная работа позволила уточнить некоторые кон

станты нестойкости, например K_{Cd} , при $\mu = 3$ и др., найденные в литературе неточно.

μ	K_1 [Cd] ₁	K_2^* [Cd] ₂	K_3 [Cd] ₃	K_4^* [Cd] ₄
0,1	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
1,0	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
2,0	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
3,0	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

ОБ ОСНОВНЫХ ВОПРОСАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, М. П. Сусарев,
М. М. Шульц

(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

Центральный вопрос термодинамической теории гетерогенных систем — установление связей между изменениями температуры, давления и состава находящихся в равновесии фаз.

К настоящему времени термодинамическая теория тройных (многокомпонентных) гетерогенных систем разработана еще весьма слабо в сравнении с теорией двойных систем, и возможности термодинамического метода в изучении многокомпонентных систем далеко не исчерпаны.

На основании условий устойчивости термодинамического равновесия, в общей форме полученных Гиббсом, обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса и уравнений, выражающих условия равновесия в многокомпонентных многофазных системах через изменения температуры, давления и концентраций компонентов, оказалось возможным решить ряд существенных вопросов термодинамической теории многокомпонентных гетерогенных систем.

На такой основе были получены следующие результаты

1. Установлены термодинамически возможные формы изотерм-изобар равновесных фаз в тройных системах, в частности формы изотерм растворимости в солевых системах и формы изотерм взаимной растворимости трех жидкостей.

2. Установлены связи между изменениями химических потенциалов (парциальных давлений) и изменениями состава двух существующих фаз. Эти положения позволили предложить новые методы проверки экспериментальных данных о равновесии между раствором и паром в тройных системах.

3. Разработаны методы определения изменений химических потенциалов компонентов твердых растворов по данным о давлении пара над жидкими насыщенными растворами.

4. Получены новые закономерности, определяющие ход процессов открытого испарения растворов солей в бинарном растворителе и растворов из трех летучих компонентов.

5. Определены условия применимости к тройным системам законов Коновалова.

6. Исследованы закономерности влияния изменений температуры и давления на смещение составов тройных азеотропов.

Указанные результаты мы получили, исходя из общих положений термодинамики, и поэтому они в равной мере справедливы для систем с любой химической природой компонентов.

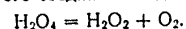
Теоретические выводы проверены и иллюстрированы на примере ряда тройных гетерогенных систем различных типов, исследованных экспериментально.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ H_2O_4 И ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

П. И. Кобозев, Л. П. Пекрасов, П. П. Скороходов
(Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова)

Изучение физико-химических свойств высшей перекиси водорода показало следующее.

1. Разложение этого соединения идет по уравнению



Стехиометрия этой реакции подтверждается тем фактом, что молярное отношение образующихся кислорода и перекиси водорода близко к единице.

2. Методом термографического анализа показано, что высшая перекись водорода устойчива лишь при температурах ниже -71° , а начало ее разложения совпадает с началом плавления конденсированной фазы.

3. Изучение кинетики разложения H_2O_4 при различных температурах позволило определить энергию активации процесса, оказавшейся равной $8,0 \text{ ккал/моль}$ (по данным Охара — $17,0 \text{ ккал/моль}$).

4. Определение теплового эффекта реакции показало, что разложение высшей перекиси водорода сопровождается выделением $68,0 \text{ ккал/моль}$.

Из полученных термохимических данных была рассчитана теплота образования H_2O_4 , оказавшаяся равной $22,5 \text{ ккал/моль}$.

5. Проведенные магнитные измерения конденсированной фазы, включающей высшую перекись водорода, дали возможность установить, что это соединение обладает слабыми парамагнитными свойствами.

В работе принимали участие Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков и В. Б. Евдокимов.

МЕТОД РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ОДНОТИПНЫХ РЕАКЦИЯХ И ПРОЦЕССАХ

В. А. Киреев

(Московское высшее техническое училище им. П. Э. Баумана)

Описывается новый метод, дающий возможность расчета равновесия в интересующей реакции при различных температурах на основе данных о равновесии в другой реакции, однотипной с первой, если известны тепловые эффекты и изменения энтропии у обеих реакций для какой-нибудь одной температуры, в частности для 25°.

Этот метод не очень строг в отношении условия однотипности. Он применим как к неорганическим, так и к органическим реакциям — гомогенным или гетерогенным. Он дает также возможность с достаточным приближением определить равновесие в интересующей реакции данного органического соединения при различных температурах, если для этих температур известно равновесие для аналогичной реакции какого-нибудь другого члена того же гомологического ряда (включая сюда и первые члены ряда и гомологи, различающиеся по строению молекул). Этот метод применим в известных пределах и к аналогичным реакциям однотипных соединений, принадлежащих к различным гомологическим рядам и даже к различным классам соединений.

Он относится так же и к фазовым равновесиям — давлению насыщенного пара чистых жидкостей и твердых тел, общему и парциальным давлениям пара растворов (жидких и твердых) и, следовательно, к активности компонентов в растворе, соотношениям растворимости, адсорбции и др.

Метод основывается на использовании выведенного автором ранее вполне строгого термодинамического уравнения, связывающего константы равновесия K_x и K_y двух реакций или процессов при одинаковой температуре, их тепловые эффекты

ΔH_x° и ΔH_y° и изменения энтропии в них ΔS_x° и ΔS_y° при тех же температурах для стандартных состояний в форме

$$\ln K_y = \frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_x^\circ} \ln K_x + \frac{1}{R} \left(\Delta S_y^\circ - \frac{\Delta H_y^\circ}{T} - \Delta S_x^\circ \right). \quad (1)$$

Для однотипных реакций отношение тепловых эффектов лишь слабо изменяется с изменением температуры и допущение о его независимости от температуры не уменьшает существенно точности уравнения. Можно показать, что при постоянстве этого отношения для однотипных реакций и член в скобках слабо изменяется с изменением температуры, а следовательно, может быть принят постоянным. При этих допущениях уравнение (1) сводится к линейной зависимости $\lg K_y$ от $\lg K_x$, что делает все расчеты по нему достаточно простыми.

В таблице приведены для примера результаты применения уравнения (1) для расчета равновесия в реакциях гидрогенизации алкенов при 700° К на основе данных о равновесии в реакциях гидрогенизации этилена.

Алкен	lg K 700	
	расчитано	
	по уравнению (1)	по справочным данным
Пропен	2,38	2,39
1-Бутен	2,48	2,47
1-Пентен	2,36	2,33
1-Гексен	2,37	2,34
цис-2-Бутен	2,33	2,40
транс-2-Бутен	2,21	2,20
2-Метилпропен	1,80	1,78
цис-2-Пентен	1,97	2,03
транс-2-Пентен	1,85	1,84
2-метил-1-Бутен	1,84	1,83
3-метил-1-Бутен	2,82	2,73
2-метил-2-Бутен	1,57	1,63

Хотя расчет по первому члену гомологического ряда является наименее благоприятным вариантом, результаты хорошо согласуются со справочными данными. Имеющиеся расхождения еще больше уменьшаются, если расчет производить не по первому члену.

Подобным же образом произведенный по TiO_2 расчет равновесия в реакциях образования двуокисей других элементов четвертой группы периодической системы при $1000^\circ K$ привел к указанным ниже значениям, также хорошо согласующимся со справочными данными:

	данные	
	расчетные	справочные
ZrO_2	47,31	47,22
HfO_2	47,91	47,98
ThO_2	54,09	53,90
SiO_2	36,54	36,45
GeO_2	19,07	19,01

Для олова и свинца расчет не производился, так как эти металлы плавятся ниже $1000^\circ K$.

Если в пределах охватываемого расчетом температурного интервала для какого-нибудь из веществ, участвующих в реакции, имеют место полиморфные превращения или, тем более, переход из одного агрегатного состояния в другое, то этот метод не может быть применен в такой простой форме. Другое ограничение применимости его возникает в тех случаях, когда тепловой эффект одной из двух реакций очень мал по абсолютной величине или когда значения его в данном интервале температур проходят через ноль.

Уравнение (1) можно использовать не только для расчета констант равновесия, но и любой из входящих в него величин (в частности, ΔS° или S°), если известны значения остальных.

ПОВАЯ МЕТОДИКА ТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ ИЗМЕРЕНИИ

Ю. П. Барский

(Гос. научно-исследовательский институт
строительной керамики, Кучино Московской области)

Разработан обобщенный метод количественной термографии, основанный на прямом измерении теплообмена исследуемых образцов с внешней средой. Образец помещается в так называемую диатермическую оболочку, на которой расположена дифференциальная термогара. В ходе опыта, вместо обычной разности температур между образцом и эталоном, измеряется и регистрируется разность температур между внешней и внутренней сторонами оболочки, которая зависит от теплового потока, проходящего через оболочку и поступающего в образец. Как показывает теория и прямая экспериментальная проверка, такое измерение теплового потока, осуществляемое вне образца, не зависит от его консистенции, теплопроводности и т. д.

Метод осуществлен как в простейшем оформлении, так и на полностью автоматической прецизионной установке.

Точность метода проверена путем определения теплот диссоциации химически чистых карбонатов и оказалась порядка 2—3%.

Даны примеры использования метода для определения теплоемкости, тепловых эффектов и фазового состава.

Сочетание описанного выше измерения теплового потока с простыми измерениями температурного поля в самом образце позволило разработать простую методику экспрессного определения одновременно всех термических коэффициентов (теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности) как при комнатной температуре, так и в ходе нагрева до 1100° .

ИЗОТОПНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

М. Б. Пейман

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Предложенный нами изотопный кинетический метод позволяет определить скорости образования и расходования стабильных промежуточных продуктов сложных реакций. В реагирующую систему вводится незначительное количество меченого промежуточного продукта A и в различные моменты времени по ходу реакции определяется концентрация $[A]$ и удельная активность α этого вещества. Для определения скорости образования w_1 и расходования w_2 продукта A пользуются формулами

$$w_1 = - [A] d \ln \alpha / dt,$$

$$w_2 = - d [A] / dt - [A] d \ln \alpha / dt.$$

Если A является единственным предшественником вещества B , то возрастание удельной активности β последнего происходит по закону

$$d\beta/dt = (\alpha - \beta) w / [B].$$

Здесь w — скорость образования B из A . Можно показать, что в начале реакции

$$d\beta/dt = 0,5 d\alpha/dt.$$

Если B является конечным продуктом, то

$$w = \frac{1}{\alpha} \frac{dI}{dt},$$

где I — общая активность B .

Изотопный кинетический метод был применен для исследования механизма реакций термического разложения углеводов, окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах, реакций каталитического окисления, дегидрогенизации и дегидратации

Метод позволил определить последовательность образования ряда промежуточных продуктов. В частности, путем добавок меченых спиртов — метанола и этанола — к окисляемому пропилену и бутану было показано, что из спиртов образуются альдегиды, кислоты, CO и CO_2 . Однако большая часть формальдегида и ацетальдегида образуется не в результате окисления спирта, а, по-видимому, в результате распада перекисных радикалов. Значительная часть CO_2 получается не в результате доокисления CO , а в результате окисления ацетильного радикала. Спирты и альдегиды на всем протяжении окисления углеводородов образуются и расходуются со значительными легко измеримыми скоростями. Полученные результаты подтвердили некоторые предполагаемые механизмы окисления, а в ряд гипотетических механизмов внесли существенные изменения.

В результате применения изотопного кинетического метода к реакциям крекинга углеводородов был установлен ряд важных фактов. Показано, что при крекинге пропана основная масса этана получается не в результате рекомбинации метильных радикалов, а путем гидрирования этилена атомами водорода. При этом удалось определить концентрацию атомов водорода в различные моменты реакции при ряде температур от 530 до 600°. При изучении крекинга этана было показано, что константа скорости реакции вдали от равновесия уменьшается на 20% при проведении реакции в условиях равновесия. Этот факт указывает на цепной, а не молекулярный механизм распада этана.

Изотопный кинетический метод был применен также для исследования каталитических реакций. Показано, что при окислении изопропилового спирта на серебряном катализаторе сравнительно быстрая реакция идет в объеме реакционного сосуда вдали от поверхности катализатора. Эти опыты могут быть объяснены, если предположить, что серебряный катализатор может генерировать активные центры, которые в объеме инициируют ценную реакцию.

Изотопный кинетический метод в ряде случаев позволяет сравнить скорости десорбции и реакции промежуточного продукта, образующегося на поверхности катализатора. В частности, этим методом показано, что бутилен, получающийся при дегидрировании бутана, десорбируется с поверхности катализатора примерно в 30 раз быстрее, чем отнимает 2 атома водорода и превращается в дивинил.

Изотопный кинетический метод позволяет определять по рядок реакций расходования промежуточных продуктов, а также отношение констант скоростей конкурирующих радикальных реакций.

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ РЕАКЦИЙ

М. Г. Гонимберг, А. П. Китайгородский

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва;
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва)

Пространственно затрудненные реакции весьма значительно ускоряются с повышением давления, главным образом, в результате влияния давления на величину константы скорости реакции. Согласно теории переходного состояния рост константы скорости реакции с повышением давления обусловлен уменьшением объема реакционной системы при образовании активированного комплекса из молекул реагирующих веществ.

Если реакция пространственно затруднена, то в активированном комплексе расстояния между валентно не связанными атомами меньше сумм их межмолекулярных радиусов. Возникающие при этом сжатия можно вычислить при условии, что имеется достаточно надежная геометрическая модель активированного комплекса в рассматриваемой реакции. Этому условию удовлетворяют реакции Меншуткина, для которых имеются также данные о влиянии давления на величину констант скорости. В основу расчетов сжатия, сопровождающего образование активированного комплекса в реакциях Меншуткина (без учета возможной сольватации комплекса растворителем, а также эффектов «упаковки») можно положить модель комплекса, характеризующуюся расположением трех связей C—R галонидного алкила в одной плоскости (R — углеводородный радикал или атом водорода).

Результаты таких расчетов сопоставлены в таблице с экспериментальными данными об измерении констант скорости соответствующих реакций Меншуткина при повышении давления от атмосферного до 3000 кг/см² (K_{3000}/K_1).

Значения $\Delta v_{\text{мол}}$ и влияние давления на константы скорости реакций Меншуткина (в ацетоне при 60°).

Реакция	$\Delta v_{\text{мол}},$ см ³ /моль	K_{3000}/K_1
$C_6H_5N + CH_3J$	— 9	6,8
$C_6H_5N + C_2H_5J$	—14	7,9
$C_6H_5N + n. C_4H_9J$	—14	6,5
$C_6H_5N + \text{изо-}C_4H_9J$	—19	9,6
$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 + CH_3J$	—22	11,5
$[CH_3]_3N + \text{изо-}C_3H_7J$	—24	10,4
$[C_6H_5]_3N + \text{изо-}C_3H_7J$	—24	10,0
$C_6N_4[CH_3]_3 + \text{изо-}C_4H_9J$	—44	25,5

Как видно из таблицы, ускорение различных реакций Меншуткина с повышением давления совершенно симбатно вычисленным величинам сжатия ($-\Delta v_{\text{мол}}$) при образовании активированного комплекса из молекулы амина (или пиридина) и молекулы галонидного алкила, пересчитанным на моль активированных комплексов.

Таким образом развитые в этой работе представления и проведенные простые расчеты позволяют, несмотря на их приближенный характер, объяснить весьма значительное ускорение пространственно затрудненных реакций с повышением давления. Результаты настоящей работы свидетельствуют также о том, что изучение влияния давления на величину константы скорости может в ряде случаев оказаться полезным для выяснения строения активированного комплекса в исследуемой реакции.

ОБ ОДНОМ СЛУЧАЕ ЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ «СРОДСТВОМ» И СКОРОСТЬЮ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Г. И. Фаерман

(Гос. оптический институт им. С. П. Вавилова, Ленинград)

Процессом, определяющим скорость реакции фотографического проявления, является передача электронов от проявляющего вещества ионам серебра.

Многие электропроводящие вещества, в том числе коллоидные частицы серебра, сильно катализируют реакции проявления. Это обстоятельство позволяет предполагать, что реакция восстановления ионов серебра на центрах проявления протекает в условиях, подобных условиям протекания аналогичной реакции в короткозамкнутом гальваническом элементе типа: $\text{Ag}/\text{Ag}^+ \parallel \text{ox}/\text{Red}/\text{Ag}$.

В этом случае серебряная частица скрытого изображения (центра проявления) заимствует электроны от восстановленной формы проявляющего вещества и передает их ионам серебра. Этот процесс идет с меньшей энергией активации, чем процесс непосредственной передачи электронов от восстановителя ионам серебра, а его максимальная работа пропорциональна разности потенциалов равновесных серебряного и окислительно-восстановительного электродов.

ТЕОРИЯ ЦЕПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧЕТОМ ДИФФУЗИИ МНОГИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Ю. С. Саясов

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Существующая математическая трактовка цепных химических реакций, основанная на сведении системы со многими (N) активными центрами (а. ц.) к системе с одним а. ц., может оказаться в некоторых случаях недостаточной.

Дана последовательная теория цепных реакций, основанная на отыскании решений кинетических уравнений общего вида, которая применена, в частности, для исследования нижнего предела цепного воспламенения в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ с учетом диффузии двух а. ц. H и OH , характеризующихся сильно различными коэффициентами прилипания ($\alpha_{\text{H}} \ll \alpha_{\text{OH}}$). Как вытекает из общих формул, нижний предел цепного воспламенения этой реакции в цилиндрическом сосуде с радиусом R описывается выражением

$$U \frac{J_1(U)}{J_0(U)} = \frac{\epsilon_{\text{H}} C_{\text{H}}}{4D_{\text{H}}} + U^2 \sqrt{\frac{D_{\text{OH}}}{K_1 p (1-\gamma) R^2}}, \quad U = \sqrt{\frac{2k_2 \gamma \gamma R^2}{D_{\text{H}}}} \quad (1)$$

где K_2 — константа медленной реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$; K_1 — константа быстрой реакции $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, γ — доля O_2 в исходной смеси; p — давление смеси в мм.

Это выражение существенно отличается от формулы Н. Н. Семёнова, имеющей в данном случае вид

$$U \frac{J_1(u)}{J_0(u)} = \frac{\epsilon_{\text{H}} C_{\text{H}}}{4D_{\text{H}}},$$

членом

$$u^2 \sqrt{\frac{D_{\text{OH}}}{K_1 p (1-\gamma) R^2}}.$$

учитывающим дополнительный обрыв цепей (и, следовательно, повышение предела воспламенения) в результате прилипания к стенкам ОН.

В кинетической области ($u < 1$) (формула (1) упрощается и имеет вид

$$pd = \frac{\epsilon_{\text{H}} C_{\text{H}}}{2K_2 \gamma} + 4 \sqrt{\frac{D_{\text{OH}}^0}{K_1(1-\gamma)}} \quad (2)$$

(D_{OH}^0 — коэффициент диффузии ОН при $p = 1$ мм, $d = 2R$).

Формула (2) отличается от известной формулы для нижнего предела

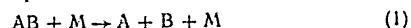
$$pd = \frac{\epsilon_{\text{H}} C_{\text{H}}}{2K_2 \gamma} \quad \text{членом } 4 \sqrt{\frac{D_{\text{OH}}^0}{K_1(1-\gamma)}}.$$

К ТЕОРИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Е. Е. Иппитиц, Н. Д. Сяколов

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Вычисление константы скорости термического распада двухатомных молекул в реакции типа



представляет существенный интерес для химической кинетики вообще и для изучения различных процессов в ударных волнах в особенности. Последнее связано с тем обстоятельством, что экспериментальное определение скоростей реакций в ударных волнах встречается со значительными трудностями.

Простейшая теория столкновений при вычислении константы скорости распада реакции (1) исходит из предположения, что диссоциация молекулы может происходить путем прямого перехода с нижних колебательных уровней связанного состояния в диссоциированное состояние. Теоретические расчеты, подтверждаемые прямыми экспериментами, показывают, однако, что при молекулярных столкновениях с заметной вероятностью передается малая энергия по сравнению с энергией диссоциации D .

Райс в своих расчетах исходил из правильного предположения, что переход молекулы в область непрерывных энергий происходит с верхних колебательных уровней, однако, он не учитывал нарушения бальмановского распределения молекул по колебательным состояниям. Именно в этом нарушении заключается особенность процессов термической диссоциации двухатомных молекул.

Нарушение бальмановского распределения можно учесть, если рассматривать процесс диссоциации как многостадийный, заключающийся в последовательном ступенчатом колебательном возбуждении молекул АВ с последующим распадом.

Расчет показывает, что в этом случае обычное кинетическое уравнение реакции (1)

$$\frac{d}{dt} [AB] = -K_d [AB] [M] + K_r [A] [B] [M], \quad (2)$$

вообще говоря, несправедливо. Оно справедливо только в начальной стадии реакции распада или рекомбинации, когда одним из слагаемых в правой части уравнения (2) можно пренебречь. При равновесии, когда концентрация $[AB]_{\text{равн}}$, $[A]_{\text{равн}}$ и $[B]_{\text{равн}}$ связаны соотношением $[A]_{\text{равн}} [B]_{\text{равн}} / [AB]_{\text{равн}} = K$ (K — константа равновесия реакции (1)), уравнение (2) также выполняется. При этом величины K_d и K_r должны быть заменены соответствующими значениями $(K_d)_{\text{равн}}$ и $(K_r)_{\text{равн}}$ в состоянии равновесия.

Неточность уравнения (2) объясняется уменьшением заселенности верхних колебательных уровней в начальной стадии реакции по сравнению с равновесным значением. Это связано с тем, что скорость перехода сильно колебательно возбужденных молекул в состояния с непрерывным спектром энергии значительно больше скорости подачи молекул к границе диссоциации. При этом скорость распада АВ определяется скоростью подачи колебательно возбужденных молекул к верхним уровням и оказывается меньше значения $(K_d)_{\text{равн}}$, вычисляемого из равновесия $(K_d)_{\text{равн}} = (K_r)_{\text{равн}} \cdot K$.

В то же время константа скорости рекомбинации K_r как в неравновесном, так и в равновесном процессах будет иметь практически одно и то же значение, так как скорость рекомбинации определяется в основном скоростью перехода двух сталкивающихся атомов из области непрерывного спектра энергий на один из верхних уровней связанного состояния молекулы АВ.

Неравновесная константа скорости распада находится из решения кинетического уравнения, описывающего колебательное возбуждение и дезактивацию молекул АВ и последующий распад с одного из верхних уровней. Молекула АВ при этом моделируется осциллятором Морзе. Рассчитанная неравновесная константа скорости распада брома в аргоне с удовлетворительной точностью (100—200%) совпадает с экспериментальной величиной, полученной из данных по термическому распаду брома в ударной волне при температурах 1000—2000° К. При этом предэкспоненциальный множитель в выражении для K_d оказывается пропорциональным T^{-1} . Для низких температур ($\sim 300^\circ$ К) вычисленная величина K_d оказывается в ~ 10 раз меньше значения $(K_d)_{\text{равн}}$. Это различие связано таким образом с нарушением равновесного распределения по колебательным состояниям распадающейся молекулы Br_2 . Аналогичные результаты получаются и для распада J_2 , константа скорости рекомбинации которого хорошо известна.

Ряд авторов отмечал высокое значение предэкспоненциального множителя в выражении для $(K_d)_{\text{равн}}$ по сравнению с газо-

кинетическим числом столкновений Z_0 . Это расхождение обусловлено наличием равновесной заселенности верхних колебательных уровней молекулы АВ (под влиянием обратной реакции) и влиянием их вращения.

Кроме того, переходы с верхних колебательных уровней в состояния с непрерывным спектром энергии осуществляются под влиянием дальнедействующих вандерваальсовых сил, что может приводить к значительно повышенному значению Z по сравнению с газокинетическим числом столкновений Z_0 . Дальнедействующие силы не влияют, однако, на скорость неравновесного процесса, поскольку они определяют скорость диссоциации с сильно возбужденных колебательных уровней, которая при неравновесном процессе является наиболее быстрой стадией.

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ МЕТАНА С ДОБАВКАМИ ЭТАНА И АЗОМЕТАНА

Б. В. Павлов

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Исследование проводилось в струевых условиях при давлении этана (или азометана) $1,3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Давление метана варьировалось в пределах $2 \cdot 10^{-2} - 1,6$ мм рт. ст. Время контакта порядка 10^{-2} сек., температура 1100—1200°.

Показано, что при одинаковых условиях ускоряющее действие азометана больше, чем этана; отсюда был сделан вывод, что ускоряющее действие этана является следствием распада его на метил-радикалы. По мере повышения давления метана скорость его превращения сначала растет и становится постоянной при $P_{\text{CH}_4} > 0,5$ мм.

Этот факт можно объяснить тем, что метан превращается в результате реакции с радикалами, получающимися при распаде метил-радикала; тогда скорость превращения метана в стационарном режиме реакции будет пропорциональна концентрации метил-радикалов, которая может не зависеть от давления метана.

Эти выводы согласуются с результатами по изучению крекинга метана без добавок. В частности, наличие самоускорения в реакции крекинга можно объяснить, допустив возможность распада метил-радикалов.

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В МЕТАНЕ

В. Л. Тадьрозе, В. С. Никольский

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Произведено исследование импульсного разряда в метане при давлении $2 + 10$ мм рт. ст. на масс-спектрометре РМС-1. Разряд возбуждался от батарей конденсаторов емкостью $1 + 350$ мкф, заряженной до 0,7 + 1,5 кв. Продолжительность разряда варьировалась от $4 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} сек. Применялась струевая методика.

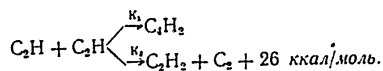
Первая часть работы заключалась в масс-спектрометрическом исследовании продуктов разряда. Для этого в охлаждаемой жидким азотом ловушке, помещенной за разрядной трубкой, вымораживались продукты серии разрядов, которые затем анализировались на масс-спектрометре.

Вторая часть работы состояла в непосредственном масс-спектрометрическом наблюдении изменения интенсивностей масс-спектральных линий $m/e = 14; 15; 16; 24; 25; 26; 49$ и 50 во время разряда. Наблюдения производились с помощью осциллографа.

Главными установленными фактами являются: а) постоянное отношение количеств диацетилена и ацетилена, образующихся в разряде, в указанных выше интервалах давлений и емкостей; б) прямое обнаружение свободного радикала C_2H . В момент разряда отношение интенсивностей масс-спектральных линий 25 и 26 повышено по сравнению со спектрами ацетилена и диацетилена.

Из стабильных продуктов, кроме ацетилена и диацетилена, были найдены лишь следы углеводородов с тремя атомами углерода в молекуле и незначительные количества этана и этилена.

Полученные экспериментальные результаты объясняются, если предположить, что образование ацетилена и диацетилена является результатом реакции двух радикалов C_2H .



Настоящее исследование является первым примером масс-спектропического обнаружения свободных радикалов в реакции, осуществляемой импульсным путем.

Существенно отметить, что введение смеси в ионный источник масс-спектрометра в описанных опытах производилось в виде молекулярного потока, но не в виде молекулярного пучка, и частица до ионизации претерпевала $\sim 10^3$ столкновений с металлическими поверхностями из нержавеющей стали и инхрома. Обнаружение радикала C_2H в этих условиях показывает, что вероятность гибели радикала C_2H на этих поверхностях при одном ударе $\leq 10^{-3}$.

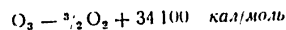
ВЗРЫВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА ПРИ ВЗРЫВАХ ОЗОНО-АЗОТНЫХ СМЕСЕЙ

И. И. Кобозев, В. И. Лебедев, Б. В. Страхов, Г. И. Зыкова,
В. И. Егоров

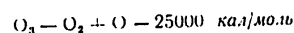
(Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова)

Максимум выхода окиси азота при взрыве озono-азотных смесей при начальных давлениях в 150 и 100 мм рт. ст. лежит при 75—80 мол. % O_3 . Максимальный выход окиси азота достигает 2 мол. %. В интервале давлений от 25 до 150 мм рт. ст. выход окиси азота линейно растет с давлением. Выход окиси азота линейно падает с разбавлением смеси кислородом. Опыты с добавлением к исходной смеси стехиометрической смеси азот + метан, позволяющей варьировать температуру взрыва, показали, что выход окиси азота растет от 0,6% при 2500° К до 3% при 4250° К, т. е. при повышении температуры в 1,7 раза выход увеличивается в 5 раз. Изотермы выхода окиси азота в зависимости от концентрации озона проходят через максимум примерно при 40 мол. % O_3 в смеси (что соответствует получению после взрыва стехиометрической смеси $\text{N}_2 + \text{O}_2$). При начальном давлении в 150 мм рт. ст. выход резко растет с увеличением диаметра сосуда при увеличении диаметра от 10 до 140 мм выход повышается в 4,5 раза.

Совокупность полученных данных делает наиболее вероятным предположение, что в данном случае при сопряженном термическом разложении озона



"



создается повышенная концентрация атомарного кислорода и возникающие вследствие этого элементарные процессы при-

водят к синтезу окиси азота. Факторы, влияющие на концентрацию атомарного кислорода, будут, очевидно, влиять и на выход.

Таким путем удастся количественно объяснить положение максимума на изотермических и неизотермических кривых зависимости выхода от концентрации и понять влияние температуры взрыва на выход окиси азота.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Г. Л. Антипенко, Н. Ф. Пустовитова, С. С. Марков
(Гос. институт прикладной химии, Ленинград)

Скорость разложения азотной кислоты (v_t) при $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$ в зависимости от содержания продуктов разложения описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$v_t = v_0 - \alpha c_1 - \beta \left(\frac{c_1}{c_3} \right)^n \cdot c_2 \text{ моль} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}, \quad (1)$$

где v_0 — скорость разложения 100% HNO_3 ;
 C_1 , C_2 и C_3 — концентрация воды, четырехоксида азота и азотной кислоты — соответственно;

α и β — эмпирические коэффициенты.

Скорость разложения 100% азотной кислоты при температуре 70° составляет $18 \cdot 10^{-3}$ моль/сек/л.

При разложении азотной кислоты в двухкомпонентных растворах $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{N}_2\text{O}_4 = 0\%$, $p_0 = 1$ атм) кинетические данные соответствуют следующему уравнению:

$$k_t = \frac{\Delta c_1}{\Delta \tau} \cdot \frac{c_1}{1 - \alpha c_1} \text{ моль}^2 \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (2)$$

где k_t — константа скорости,

Δc_1 — изменение содержания HNO_3 за время τ .

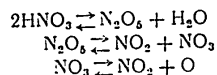
c_2 — концентрация воды;

α — коэффициент, зависящий от температуры.

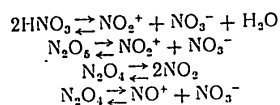
Константы скорости термического разложения HNO_3 в растворах, содержащих до 5% вес. H_2O , вычисленные с помощью этого уравнения, оказались равными $0,12 \cdot 10^{-3}$; $0,49 \cdot 10^{-3}$ и $1,79 \cdot 10^{-3}$ моль²·сек⁻¹ соответственно при 50° ; 60° и 70° . Энергия активации равна $27,9 \pm 0,4$ ккал·моль⁻¹.

Явления диссоциации, сольватации, термического разложения HNO_2 в системе $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ могут быть описаны следующей схемой:

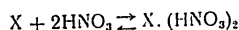
а) термическое разложение



б) диссоциация в растворах



Все существующие в растворах частицы (ионы и молекулы) сольватированы двумя молекулами кислоты по схеме



О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

К. К. Андреев

(Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева)

Знание закономерностей термического распада взрывчатых веществ представляет значительный интерес в первую очередь для оценки их химической стойкости.

Исследованиями установлено, что термический распад взрывчатых веществ, как правило, представляет собою сложный процесс, включающий несколько стадий. Первая из этих стадий является реакцией первого порядка. Это установлено для метилнитрата и нитроглицерина в парах по независимости скорости газообразования от давления и для нитроглицерина, тэна и тетрила — по независимости скорости распада в растворах от концентрации. Последующие стадии обычно протекают с ускорением. Механизм этого ускорения и величины его могут быть различными.

Для ряда нитросоединений и нитраминнов ароматического ряда установлено умеренное по величине автокаталитическое действие конденсированных продуктов распада на его течение.

В случае некоторых нитроэфиров (нитроглицерин, нитроглицерин) скорость первой стадии превращения относительно мала, но распад начинает резко ускоряться, если в жидкой фазе накапливаются в определенной критической концентрации газообразные продукты распада кислотного характера и вода. По-видимому, эти продукты вызывают гидролиз нитроэфира, скорость гидролиза и последующих окислительно-восстановительных реакций между его продуктами на несколько порядков превосходит скорость первичной реакции, и это является основным фактором, определяющим возможность резкого падения стойкости нитроэфиров.

При откачивании газообразных продуктов или их нейтрализации ускорение распада не наблюдается. Добавление к нитроэфире воды или водного раствора кислоты сильно сокращает время достижения резкого ускорения

Третий механизм ускорения имеет физическую природу и наблюдается для тех твердых взрывчатых веществ (например — тетрила, тэна), которые образуют при распаде промежуточные или конечный конденсированные продукты, растворяющиеся в исходном веществе, снижая его температуру плавления.

Если при этом образуется расплав взрывчатого вещества в прогрессивно возрастающих количествах, то скорость соответственно возрастает, так как скорость распада в расплаве или в растворе во много раз больше, чем в твердом состоянии.

В случае твердых неплавких взрывчатых веществ (например, солей азотистоводородной и гремучей кислот) в начале распада обычно наблюдается длительный индукционный период, обусловленный образованием зародышей продуктов реакции. Их последующий рост со скоростью, увеличивающейся во времени по степенному или показательному закону, приводит к более или менее значительному ускорению распада.

Наконец, ускорение распада может наблюдаться и в том случае, если он представляет собою последовательность двух или более реакций, а скорость оценивается по образованию конечного продукта.

Во всех рассмотренных случаях предполагалось, что распад протекает в изотермических условиях. Поскольку этот распад суммарно экзотермичен, то по достижении определенной скорости тепловыделения при недостаточности теплоотвода нарушается тепловое равновесие и наступает тепловой взрыв.

Обычные методы оценки химической стойкости взрывчатых веществ основаны на сопоставлении начальных скоростей распада. Такое сопоставление дает правильное представление об относительной стойкости исследуемых взрывчатых веществ лишь при условии, что их тип распада и условия его протекания, определяющие развитие ускорения, одинаковы. В общем случае для оценки стойкости необходимо установить не только величину начальной скорости, но и длительность индукционного периода, а также величину максимальной достигаемой после него скорости.

Практические способы повышения стойкости основаны на применении малых добавок некоторых веществ-стабилизаторов к взрывчатому веществу. Такие добавки могут быть полезными лишь при тех типах распада (распад нитроэфиров, твердых неплавящихся взрывчатых веществ), где сильное ускорение обусловлено образованием малых количеств продуктов распада, и не дадут эффекта в случае распада со слабо выраженным ускорением физического или консекитивного типа.

О СТАДИЙНОМ МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

А. Б. Налбандян

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

При окислении метана, наряду с конечными продуктами реакции CO_2 и H_2O , можно обнаружить в зависимости от условий проведения реакции значительные количества стабильных промежуточных продуктов, как формальдегид, метиловый спирт, гидроперекись метила, муравьиная кислота и окись углерода. Для построения детального механизма окисления метана очень важно знать последовательность образования этих продуктов.

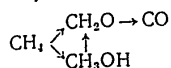
В работах, выполненных за последние 5 лет с применением различных методов, было установлено, что один из основных продуктов реакции — окись углерода образуется главным образом из формальдегида при его дальнейшем окислении. Было показано также, что двуокись углерода образуется преимущественно не из окиси углерода. По-видимому, CO_2 образуется при гетерогенном окислении формальдегида.

Для решения вопроса о роли метилового спирта в стадийном механизме нами совместно с Мошкиной и Галановой были предприняты серия опытов с применением меченых атомов. Анализ полученных экспериментальных данных показал в согласии с нашими предыдущими исследованиями, что формальдегид и метиловый спирт образуются в параллельных реакциях. Скорость расходования метана в формальдегид оказалась примерно на 1 порядок больше скорости его расходования в метиловый спирт. Последний расходует главным образом в формальдегид.

Если провести реакцию окисления при низких температурах ($100-400^\circ$) путем инициирования светом, озоном или быстрыми электронами, то главными продуктами оказываются гидроперекись метила и формальдегид. Предварительные исследования (Клейменов) показали, что образование этих веществ осуществляется параллельными реакциями

Эти результаты подтверждают гипотезу Н. Н. Семенова об изомеризации и последующем распаде перекисного радикала на формальдегид и гидроксил.

Последовательность образования стабильных промежуточных продуктов при высокотемпературном окислении метана можно схематически изобразить следующим образом:



КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопи, А. Б. Налбандян,
Н. Н. Семенов

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

В сосудах со стабильной поверхностью (обработанной HF) реакцией в течение одного года, исследована кинетика окисления метана по расходу исходных веществ, накоплению продуктов реакции (CH_2O , H_2O_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2) и изменению давления в диапазоне изменения температур от 423 до 513°, давлений от 117 до 375 мм рт. ст. и соотношения $\text{CH}_4 \cdot \text{O}_2$ от 0,5 до 2.

Показано, что первичным стабильным промежуточным продуктом реакции является формальдегид, а обнаруженная H_2O_2 образуется, по-видимому, из формальдегида. Определена энергия активации максимального выхода формальдегида $E_{\text{CH}_2\text{O}} = 7,8 \pm 1$ ккал. Установлена пропорциональность $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{макс}}$ от концентрации метана и независимость его от концентрации (O_2) в широком диапазоне изменения парциальных давлений этих компонентов.

Экспериментально показано, что максимальные скорости расходования метана, кислорода, накопления CO , H_2O и изменение давления связаны соотношением: $W_{\text{CH}_4} : W_{\text{O}_2} : W_{\text{CO}} : W_{\text{H}_2\text{O}} : \frac{d\Delta P}{dt} = 1 : 1,5 : 1 : 2 : 0,5$. Найдено, что эффективная энергия активации, рассчитанная из температурной зависимости максимальных скоростей расходования CH_4 и O_2 , накопления CO , H_2O и изменения давления имеет величину 43 ± 1 ккал, а температурный коэффициент периода $E_t \sim 36 \pm 1$ ккал.

Показано, что максимальная скорость расходования метана имеет порядок реакции по общему давлению $n=1,7$, по метану $\alpha=1,62$, кислороду $\beta=0,96$ и по инертному газу $\gamma=0,1$.

На основании современных представлений об энергетике элементарных реакций радикалов предложен детальный ме-

ханизм окисления метана, количественно описывающий наблюдаемую кинетику реакции.

Установлено, что скорость окисления метана (по расходу как CH_4 , так и O_2) достигает максимального значения на малых глубинах превращений (5—10%) и далее остается неизменной, примерно до 50% выгорания. Величина максимальной скорости зависит от исходного давления реагирующей смеси в степени 2,7, тогда как по ходу реакции она не зависит от концентрации исходных веществ.

Исследовано влияние температуры, исходного давления и состава смеси на величину и границу $(W_{\text{CH}_4})_{\text{макс}}$.

ОБРАЗОВАНИЕ И РАСХОДОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

В. Я. Ефремов

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Исследована при помощи изотопного кинетического метода роль метилового спирта в реакции окисления пропилена.

Опыты проводились в статических условиях при температуре 315° со смесью 50% O_2 , 46,82% C_3H_6 , 1,33% $\text{C}^3\text{H}_7\text{OH}$, 1,59% CH_3CHO , 0,13% CO и 0,13% CO_2 . Начальное давление в реакционном сосуде составляло 245 мм.

В различные моменты времени мы выделяли CH_3OH , формальдегид, CO , CO_2 и определяли их концентрации и удельные активности. Для определения концентрации CH_3OH в сложной смеси продуктов реакции мы использовали разработанный нами метод изотопного разбавления.

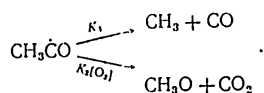
Наши опыты позволили рассчитать скорости расходования и образования CH_3OH . Метиловый спирт расходуется с образованием CH_2O , CO и CO_2 . Другие продукты из него в заметных количествах не образуются.

Около 50% CH_3OH получается в результате окисления ацетальдегида. Для того, чтобы выяснить образуется ли CH_3OH из метильных радикалов, мы провели целый ряд опытов по окислению пропилена с добавкой меченого азометана. Эти опыты показали, что CH_3OH образуется также из метильных радикалов.

**КОНСТАНТА
СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ РЕАКЦИИ
АЦЕТИЛОВОГО РАДИКАЛА
С МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА**

Н. К. Сердюк, Б. М. Калинушкин
(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Ацетиловый радикал в присутствии кислорода может реагировать по двум направлениям:



Отношение скоростей этих простых реакций выражается следующим образом:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{K_1 [\text{CH}_3\text{CO}]}{K_2 [\text{CH}_3\text{CO}] [\text{O}_2]} = \frac{K_1}{K_2 [\text{O}_2]}$$

Константа K_1 определялась рядом авторов и ее наиболее вероятное значение:

$$K_1 = 10^{13} e^{-18000/RT}$$

Для определения K_2 необходимо найти отношение w_1/w_2 и концентрацию кислорода. Мы воспользовались изотопным кинетическим методом для определения

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{dI_{\text{CO}}}{dI_{\text{CO}_2}}$$

где I_{CO} и I_{CO_2} — общие активности CO и CO₂, получившихся из меченого в карбониле ацетилового радикала. Последний полу-

чали из введенного в смесь C₂H₆ + O₂ меченого ацетальдегида CH₃C¹⁴H₃O. Смесь окислялась при 300° и в различные моменты времени в ней определялась концентрация CO, CO₂ и их удельная активность.

Расчеты показали, что величина $[\text{O}_2] \frac{dI_{\text{CO}}}{dI_{\text{CO}_2}}$ сохраняется постоянство, в то время как концентрация O₂ изменялась в 5 раз.

При 300° константа K_2 равна $1,2 \cdot 10^{-12}$ см³/сек.

О МЕХАНИЗМЕ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

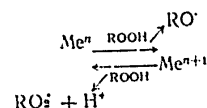
Е. И. Тиникова, Т. Г. Журавлева

(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград)

Изучен состав продуктов распада гидроперекиси изопропилбензола в растворе бензола, кумола и олефинов в присутствии нафтенатов кобальта, меди, марганца и палладия. Установлено, что при разложении гидроперекиси изопропилбензола в растворе бензола в присутствии небольших количеств (0,5—0,5 мол. % по отношению к гидроперекиси) нафтенатов кобальта, марганца, меди и палладия выделяется кислород в количестве до 0,35 молей на 1 моль гидроперекиси. В тех же условиях в присутствии эквивалентного или избыточного количества нафтената закисной соли металла распад гидроперекиси не сопровождается образованием кислорода. При разложении гидроперекиси в присутствии небольших количеств солей металлов переменной валентности в растворителях, являющихся донорами водорода или акцепторами свободных радикалов (кумол, α - и β -олефины), реакция, как и следовало ожидать, не сопровождается выделением кислорода. Зависимость выхода кислорода от количества солей металлов переменной валентности и природы растворителя указывает на то, что выделение кислорода связано с образованием радикала RO_2 .

В жидких продуктах реакции содержатся главным образом диметилфенилкарбинол и ацетофенон. Выход ацетофенона при распаде в кумоле и бензоле практически одинаков (15—20% от теоретического); при распаде в олефинах выход его существенно ниже (1—3% от теоретического), что указывает на меньшую продолжительность жизни радикалов RO_2 в олефинах.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что при распаде гидроперекиси изопропилбензола под влиянием солей металлов переменной валентности развивается цикл обратимых окислительно-восстановительных превращений по схеме



ФОТОПЕРЕНОСЫ ЭЛЕКТРОНА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО ГЕМИПОДОБНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Б. Я. Данин

(Институт физической химии им Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)

Способность хлорофилла к образованию молекулярных комплексов с рядом соединений уже многократно отмечалась в литературе. В силу особенностей химической природы этого пигмента следует полагать, что в образовании таких молекулярных соединений, наряду с классическими ван-дер-ваальсовскими силами, должны играть роль также силы более специфического характера, связанные с «переносом» электрона. При этом в зависимости от природы второго компонента, молекулы хлорофилла в этих молекулярных соединениях должны выполнять либо функции донора, либо акцептора электрона.

Адсорбция света такими молекулярными комплексами должна приводить к более значительному электронному переносу, а при известных благоприятных условиях и к реальным фотопроцессам. Тем самым намечается новый путь получения активных окисленных и восстановленных форм хлорофилла в результате реализации прямого акта фотопереноса электрона внутри молекулярных комплексов этого пигмента с другими соединениями.

Фотохимические реакции такого типа были осуществлены в более ранних исследованиях при изучении темновых и фотохимических взаимодействий гемиподобных производных хлорофилла (феофитина, феофорбида и хлорина трехвалентного железа) с рядом соединений-доноров электронов (М. С. Ашкинази, И. П. Герасимова, А. И. Крюков). Эти пигменты способны давать молекулярные комплексы с молекулами воды, щелочей и некоторых солей. Воздействие на них квантов видимого света приводит к эффекту восстановления центральных атомов железа, наступающему в результате внутрикомплексного электронного переноса, вызываемого квантами света.

В отличие от того, что наблюдается в этих системах, фотопереносы электрона, вызываемые квантами света в молекулярных комплексах хлорофилла, затрагивают непосредственно органический скелет пигмента. Такого типа элементарные процессы были реализованы на молекулярных комплексах хлорофилла с хлористым оловом и с хлорным железом (работы автора совместно с И. И. Дилунгом и С. С. Буцко).

В спектре молекулярного комплекса хлорофилла с хлористым оловом две наиболее интенсивные полосы смещены примерно на 10 мк в коротковолновую сторону по отношению к основным полосам поглощения хлорофилла. Кроме того, в спектре обнаруживаются три малоинтенсивные полосы красного и 537 мк. Действие света, соответствующего области поглощения молекулярного комплекса, приводит к фотопротекстам, в отдельных стадиях которого образуются активные фотопродукты, в частности формы хлорофилла (Chl^+ и ChlH), хорошо восстанавливаемые формы хлорофилла (Chl^- и ChlH^-), известные по циклу работ А. А. Красновского с сотрудниками. Идентификация этих продуктов осуществлялась по характерным для них спектрам, а также по их химическим свойствам. Образование первого из этих продуктов (Chl^+) отмечается сразу после облучения и является прямым результатом действия света. Этим подтверждается внутрикомплексный механизм фотопереноса электрона, при котором роль акцептора выполняют молекулы пигмента.

Спектр поглощения молекулярного комплекса хлорофилла с хлорным железом весьма близок по типу к спектру поглощения его молекулярного соединения с хлористым оловом. Воздействие синего света, соответствующего области коротковолнового поглощения молекулярного комплекса, приводит к фотопереносу электрона, при котором хлорофилл выполняет функцию донора.

Характер спектра конечного продукта реакции дает основание заключить, что фотохимическая реакция связана с дегидрированием хлорофилла по месту 7—8 его структуры. Последующий анализ обнаруживает присутствие железа в посредственном анализе обнаруживает присутствие железа в молекулах конечного продукта. Это указывает на то, что основному процессу фотоокисления хлорофилла сопутствует процесс замещения железом центрального атома магния в ядре хлорофилла.

Фотохимические хлорофилла описанного типа, связанные с внутрикомплексным электронным переносом, должны быть характерны для конденсированных систем, так как в них имеются благоприятные условия для ассоциативных взаимодействий. Естественно отсюда заключить, что они играют существенную роль и в фотохимической фазе фотосинтеза.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ОКИСЛЕНИЕ АРИЛАЛКИЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

В. Д. Енальев

(Львовский гос университет им. Ивана Франко)

Исследовалось окисление изопропилбензола, 1,1-дифенилэтана и 1-фенил-1-п-толилэтана при 85°. Окисление производилось в приборах типа «эрлифт». Водной фазой служил 0,1 N раствор углекислого натрия.

При введении в реакционную эмульсию перекиси водорода происходят изменения в ходе процесса. Характер этих изменений и сила воздействия на течение реакции окисления зависят от количества добавленной перекиси водорода, а также от времени ее введения в систему.

Перекись водорода, введенная в систему в начале окисления, практически не оказывает на ход процесса никакого влияния. Добавка небольших количеств перекиси водорода (порядка 0,015 г-мол на 1 л эмульсии) при содержании гидроперекиси углеводорода 15—20% ускоряет процесс накопления гидроперекиси. Особенно сильно сказывается действие перекиси водорода при введении ее после достижения максимального содержания гидроперекиси. В этом случае реакция образования гидроперекиси вновь возобновляется. Этот прием можно повторять многократно, приводя к получению высоких концентраций гидроперекиси. Добавление H_2O_2 в сравнительно больших количествах (больше 0,05 г-мол на 1 л эмульсии) приводит к понижению скорости окислительного процесса и даже подавляет его.

Такое влияние перекиси водорода на протекание окислительного процесса может быть объяснено с точки зрения теории макроскопических стадий цепных реакций Н. М. Емануэля.

Нами также отмечено антиингибирующее действие перекиси водорода: добавка H_2O_2 уничтожает тормозящее действие фенола на процесс окисления углеводородов в эмульсиях.

К ВОПРОСУ О ХИМИЗМЕ СОПРЯЖЕННОГО ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Н. И. Миндеевич

(Институт химии АН БССР, Минск)

В работе исследовано инициированное ацетатом кобальта автоокисление дегидроабнетиновой кислоты в растворе нафталина и дифенила при температурах 75,5—95,7°, декстропимаровой кислоты в тех же растворителях при 85,6°, абнетиновой кислоты в растворе бензола, дифенила и нафталина при температурах 20,3—95,7°, а также в кристаллическом состоянии. Кроме того, исследовалось автоокисление смесей изопропилбензола с рядом органических кислот (уксусная, масляная, изомасляная, стеариновая и др.) при температуре 80,5°.

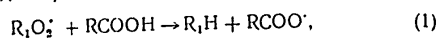
В соответствии с терминологией, введенной Н. А. Шиловым, определялся фактор индукции (I), представляющий собой отношение количества выделившегося углекислого газа к количеству поглощенного кислорода.

Значения I в случае автоокисления дегидроабнетиновой кислоты изменяются в широких пределах от 0,090 (при 75,5° и концентрации инициатора 0,1%) до 0,900 (при температуре 95,7° и концентрации инициатора 3,0%). При автоокислении декстропимаровой кислоты значения фактора индукции изменяются с изменением концентрации инициатора от 0,19 до 0,32. В случае абнетиновой кислоты сопряженное декарбоксилирование наблюдается при ее автоокислении и в присутствии инициатора. Значения I при этом изменяются от 0,05—0,07 (в отсутствие инициатора) до 0,20 с увеличением концентрации инициатора, температуры опыта и глубины реакции. При автоокислении смеси изопропилбензола с изомасляной кислотой значения I увеличиваются от 0,012 до 0,075 с увеличением концентрации кислоты в смеси от 1 до 27 мол %.

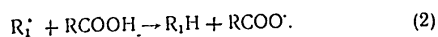
Возможны два основных элементарных процесса декарбоксилирования:

1) отщепление водорода в результате взаимодействия кар-

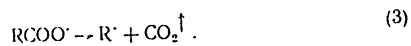
боксила с гидроперекисным радикалом с образованием RCOO[•] (кислотный радикал)



2) реакция между свободными углеводородными радикалами и карбоксилами



Дальнейшее разложение кислотного радикала приводит к выделению углекислоты

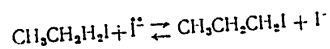


Опытные данные по определению фактора индукции при инициированном окислении дегидроабнетиновой кислоты смесями кислорода и азота показывают, что при декарбоксилировании, сопряженном с автоокислением, имеет место процесс (2).

УЧАСТИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ В ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, М. Г. Гонимберг
(Институт химической физики АН СССР, Москва; Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Исследована реакция изотопного обмена



в различных растворителях — метиловом, этиловом спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне и циклогексаноне.

В кетонах реакция идет в 100—1000 раз быстрее, чем в спиртах. Таким образом, растворитель существенно влияет на скорость ионно-молекулярных реакций изотопного обмена.

Повышение давления до 2000—3000 атм по-разному изменяет скорость реакции. В спиртовых растворителях реакция с увеличением давления ускоряется, а в ацетоне — тормозится. В метилэтилкетоне и циклогексаноне эффект повышения давления незначителен.

Нами измерена также величина сжатия при растворении KI в указанных растворителях.

Полученные данные свидетельствуют о том, что образование активированного комплекса сопровождается частичной десольватацией вступающего в реакцию иона

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ РЕДОКСИСТАТА

И. В. Кудряшов, М. С. Сытин, С. В. Горбачев
(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

В обычных условиях протекания химической реакции происходит уменьшение концентрации реагирующих веществ, что приводит к уменьшению скорости реакции. В окислительно-восстановительных реакциях также наблюдаются подобные явления. При больших концентрациях окислителя получаемое вещество загрязняется продуктами более глубокого окисления, а при малых реакция быстро замедляется, не достигая полного окисления.

Нам предлагается метод исследования кинетики окислительно-восстановительных реакций с применением установки, которая автоматически дозирует введение окислителя, причем в качестве индикатора используется окислительно-восстановительный потенциал.

Известно, что окислительно-восстановительный потенциал для данного окислителя зависит от отношений активностей окисленной и восстановленной форм

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{ок}}]}{[a_{\text{восст}}]}$$

Проводя химическую реакцию окисления-восстановления при определенном строго заданном окислительно-восстановительном потенциале с помощью редоксстата и регистрируя подачу окислителя (восстановителя) в систему, мы можем изучать кинетику (скорость) химической реакции. Этот метод позволяет изучать скорость химической реакции в широком интервале концентраций окислителя, а также в условиях постоянства его концентрации.

Редоксстат можно применить для поддержания на определенном уровне окислительно-восстановительного потенциала в процессе реакции в непрерывно действующих аппаратах.

Проведены исследования кинетики химической реакции некоторых веществ этим методом с применением редоксстата.

ТЕОРИЯ И МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

М. М. Павлюченко
(Белорусский гос. университет, Минск)

Характерной особенностью разложения подавляющего большинства твердых тел является нарастание скорости реакции по времени. По существующим представлениям самоускорение может быть обусловлено: каталитическим действием образующегося твердого продукта реакции, образованием и развитием трещин на поверхности твердого тела и т. д.

По нашему мнению, самоускорение обусловлено структурой реагирующего твердого тела, при изменении которой изменяется и характер кинетических кривых, а также различием в энергиях связи частиц на поверхности. Экспериментальным подтверждением развиваемых представлений является прежде всего то, что одни и те же реакции, протекающие с аморфными и кристаллическими твердыми телами, подчиняются разным кинетическим законам.

Большое влияние на характер кинетических кривых и локализацию процесса оказывают условия протекания реакций и, в частности, расстояние от равновесия.

При разложении некоторых солей, кислородсодержащих кислот, как установлено нами, наблюдается хемилюминесценция, которая связана с наличием свободных атомов и радикалов в реакции, приводящих к цепному механизму разложения твердых тел.

В последние два года нами проведены исследования по разложению подноватокислого, подокислого, хлорноватокислого аммония, тетраперексохромата калия, карбонатов и изотопного обмена углерода в них.

Излагаются главнейшие результаты, связанные с механизмом разложения твердых тел

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКАТАЛИЗА В ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Е. С. Осипович
(Институт химии АН БССР, Минск)

Получены новые экспериментальные данные по разложению оксалатов никеля, меди и тория в вакууме.

На примере реакции разложения оксалата никеля показано, что продукт реакции оказывает ускоряющее действие, сокращая время достижения максимума скорости реакции. Однако если реакцию разложения прервать и выдержать частично разложившийся препарат при комнатной температуре (например, 75 час.), то ускоряющее действие продукта реакции падает и частично разложившийся оксалат никеля разлагается при 280° с той же скоростью, что и чистый препарат при 270°.

Уменьшение скорости реакции термического распада с увеличением длительности перерыва между временем образования продукта реакции и термическим распадом вещества объясняется изменением кристаллохимической структуры продукта реакции во времени в результате перехода неустойчивой каталитически-активной модификации в устойчивую неактивную.

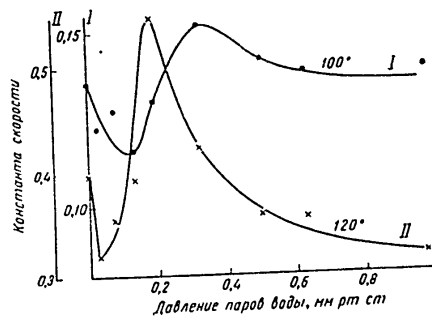
Путем измельчения получены образцы оксалатов меди и тория, которые разлагаются при температурах, на 10–20° более низких, чем неизмельченные. Понижение температуры распада многих твердых веществ представляет непосредственный интерес для получения более активных образцов катализаторов.

Из сопоставления имеющихся данных следует, что автокатализ в топохимических процессах обусловлен каталитическим действием продукта реакции в момент образования при сохранении кристаллохимического соответствия с исходным веществом.

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА СКОРОСТЬ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИПСА

Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров
(Томский гос. университет им. В. В. Кудышова)

На примере гипса изучена скорость дегидратации кристаллогидратов под влиянием паров воды. В работе использована установка, позволявшая изучать дегидратацию гипса в токе



Зависимость константы скорости дегидратации гипса от давления паров воды при 100° (I) и 120° (II)
Обозначения те же, что на рис. 1

воздуха с заданной влажностью, нагретого предварительно до температуры опыта. Влажность воздуха при переходе от опыта к опыту изменяли от 0,000 до 0,970 мм рт.ст. За ходом дегидратации следили по изменению веса навески соли в 20 мг. Влияние паров воды на скорость дегидратации гипса изучили при 100° и 120°.

Кинетический анализ результатов одного опыта проводили согласно уравнению

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n}, \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества за время t ,
 b и n — постоянные.

Значение константы скорости рассчитывали по соотношению (1)

$$K = nb^{1/n}. \quad (2)$$

Зависимость значений констант скорости от давления паров воды приведена на рисунке.

Найденная сложная зависимость давления паров воды на скорость дегидратации гипса может быть объяснена двояким действием паров воды на процесс дегидратации. С одной стороны, присутствие паров воды подавляет диссоциацию исходного гидрата на границе раздела двух твердых фаз, с другой, присутствие водяного пара облегчает процесс кристаллизации аморфного продукта реакции. С кристаллизацией продукта связано снижение обратимости процесса дегидратации и усиление каталитического действия твердого продукта в зоне реакции.

ОБ АНИЗОТРОПИИ СКОРОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров
 (Томский гос университет им В В Куйбышева)

В работе изложены результаты опытов по изучению зависимости скорости реакции дегидратации алюмокалиевых квасцов от кристаллографического направления грани. Для проведения опытов использовались изготовленные из монокристаллов квасцов пластинки одинаковых размеров, ориентированные по граням куба, ромбодекаэдра и октаэдра. Кинетический анализ полученных экспериментальных данных производили по уравнению $1 - \alpha = e^{-kt^n}$, вычисляя константу скорости по соотношению $K = nk^{1/n}$.

Полученные в результате кинетического анализа значения константы скорости и показателя n из топкинетического уравнения сведены в таблице.

Температура, °C	Индекс грани	Константа скорости	n
50	111	0,0299	1,70
50	100	0,0262	1,58
50	110	0,0234	1,69
60	111	0,1002	1,56
60	100	0,0794	1,72
60	110	0,0600	1,57
70	111	0,1510	1,45
70	100	0,1130	1,53
70	110	0,0820	1,63

Из таблицы следует, что скорость дегидратации алюмокалиевых квасцов зависит от кристаллографического направления грани и уменьшается по ряду $111 > 100 > 110$

Анизотропию скорости при дегидратации квасцов можно объяснить различием в ретикулярной плотности реагирующих молекул воды в различных кристаллографических направлениях.

В случае некубических решеток анизотропия скорости может быть обусловлена другими факторами. Например, в случае слоистых решеток основное влияние на скорость должно оказывать различие в прочности связи между этими частицами, образующими решетку в различных кристаллографических направлениях.

Для кристаллов, структура которых занимает промежуточное положение между высокосимметричной кубической и слоистой решетками, очевидно, должно проявляться одновременное действие этих двух факторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГРЕССИИ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ, ОБРАЗОВАННОГО ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

К. М. Романовская

(Всес. научно-исследовательский кино-фото институт, Москва)

В работе исследовалась стабильность центров скрытого изображения, образованного частицами минимальной ионизации в эмульсионных слоях типа Р.

Эмульсионные слои с толщиной слоя 400 мк облучались частицами различной природы, имеющими релятивистскую энергию.

В результате исследования установлены зависимость скорости регрессии от времени хранения облученных образцов, от содержания влаги в эмульсионном слое и температуры, от условий синтеза фотографической эмульсии.

Установлена взаимосвязь скорости регрессии центров скрытого изображения и сохраняемости центров чувствительности эмульсионных слоев во времени.

Показано, что центры скрытого изображения и центры чувствительности фотографических слоев с поверхностно-активными веществами обладают большей стабильностью, чем те же центры без поверхностно-активных веществ.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА
И ВОДОРОДОМ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛОВ
ЧЕТЫРЕХ МЕТАЛЛОВ СРЕДНЕЙ
ЧЕТВЕРТОГО ПЕРИОДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

А. И. Кузнецов, Н. Ф. Кулиш
(Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского)

Исследованы процессы восстановления Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , CoO , Ni_2O_3 , NiO , CuO и Cu_2O окисью углерода и водородом в температурной области 195—480°.

Надежно расчленены на стадии процессы восстановления Fe_2O_3 и Co_3O_4 .

Окись железа при температуре ниже 572° и Co_3O_4 при температуре ниже 350° восстанавливаются в две стадии: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$; $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}$. При температурах, выше отмеченных, эти окислы восстанавливаются соответственно в три стадии.

Установлено, что Ni_2O_3 и CuO в исследованных условиях восстанавливаются в одну стадию: $\text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ni}$ и $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$.

Фазовые превращения $\text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$; $\text{Ni}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{NiO}$ и $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ на кинетических кривых никак не обнаруживаются.

Установлено, что высшие окислы Fe_2O_3 , Co_3O_4 и Ni_2O_3 восстанавливаются газообразными восстановителями так, что процесс не развивается автокаталитически, а начинается максимальной скоростью без периода индукции.

При восстановлении промежуточных окислов Fe_3O_4 , Co_2O_3 , низших окислов FeO , CoO , NiO и Cu_2O , а также CuO процесс развивается автокаталитически. Проведено сравнение восстановительной активности окиси углерода и водорода по отношению к окислам этих металлов.

Проведенные исследования позволяют выдвинуть существенные обобщения по изученным процессам.

При восстановлении твердых окислов газообразными вос-

становителями процесс в кинетических условиях не развивается автокаталитически, если твердая фаза имеет не полностью сформировавшуюся лабильную кристаллическую решетку с наличием свободных вакансий в узлах для элементарных частиц решетки.

Предложены схемы механизма восстановления Fe_2O_3 , Co_3O_4 и Ni_2O_3 . В отличие от существовавших точек зрения по этому вопросу, в схемах механизма уделено большое внимание роли реакционной диффузии элементарных частиц кристаллических решеток окислов в процессе их восстановления.

ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович
(Институт нефти АН СССР, Москва)

В работе Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого в 1938 г. были выяснены условия, в которых концентрации реагирующих веществ и температура в пламени связаны между собой алгебраическими соотношениями. В этих условиях скорость пламени может быть найдена из обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка. При сильной зависимости скорости реакции от температуры удается получить удобное асимптотическое выражение скорости пламени.

При отсутствии алгебраической связи между концентрацией и температурой задача более сложна. Для одного случая — горения с теплоотдачей — удалось развить приближенную теорию, описывающую также явление предела распространения, т. е. невозможность горения при сильной теплоотдаче и медленной реакции (Я. Б. Зельдович, 1940).

В общем случае наиболее целесообразно решение на электронной машине системы уравнений в частных производных, описывающих установление режима горения с постоянной скоростью. Этим методом в настоящее время решен ряд типичных задач: а) случай различия диффузии и теплопроводности, б) случай теплоотдачи, в) случай реакции с промежуточным веществом, играющим роль автокатализатора — активного центра.

Приводятся результаты расчетов. Рассмотрена задача устойчивости режима распространения пламени при наличии связи температуры и концентрации. Устойчивость решения удалось доказать используя только общие свойства решения $T(x - ut)$ в весьма общих предположениях: а) что в этом решении температура меняется монотонно, и б) что $T(x - ut + c)$, где c — константа, также является решением.

РОЛЬ СКОРОСТИ ГЕНЕРИРОВАНИЯ
НАЧАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИИ
И РАЗВЕТВЛЕНИЙ ЦЕПИ В ОСНОВНЫХ ТИПАХ
ЯВЛЕНИЙ ГОРЕНИЯ

А. С. Соколов
(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Все практически используемые виды горения — явления самовоспламенения, распространения пламени и детонации — связаны с прогрессивным ускорением реакции по сложному цепочно-тепловому механизму. Роль, которая в этом процессе отводится возрастанию скорости термического генерирования активных центров или их размножению в результате разветвлений цепи, зависит от термических условий и задаваемой начальной концентрации активных центров. Вместе с тем от этих условий зависит и эффективная энергия активации для брутто-реакции E_{Φ} .

Обзор экспериментальных данных по высокотемпературному самовоспламенению углеводородов показывает непрерывное возрастание E_{Φ} с ростом температуры вплоть до значений соответствующих энергии разрыва связей СН (80—100 ккал для алифатических углеводородов), как отражение возрастающей роли генерирования активных центров.

Исходя из этого, можно ожидать значительного снижения E_{Φ} для высокотемпературного воспламенения углеводородов при добавке веществ, требующих меньшей энергии для генерирования активных центров, например NO.

Для многостадийного самовоспламенения определение E_{Φ} имеет смысл только для начальной холоднопламенной стадии. При низких температурах, при которых проходит ее развитие, начальная скорость генерирования активных центров ничтожно мала по сравнению с возрастанием скорости брутто-реакции по механизму вырожденных разветвлений. Поэтому E_{Φ} для холоднопламенного процесса должно определяться энергией активации реакций, приводящих к вырожденным разветвлениям. Лимитирующей стадией в перекисном механизме

вырожденного разветвления является, по-видимому, эндотермическая реакция распада — для холодного пламени (ХП) одного типа, алкилгидроперекисей ($E = 20-36$ ккал), для ХП другого типа, перекисных радикалов ($2E = 20$ ккал). С переходом от одного типа ХП к другому связано изменение $E_{\text{эф}}$ для периода индукции ХП для углеводородов различного строения.

Создаваемая после холодного пламени высокая начальная концентрация активных центров вместе с повышением температуры определяют ускорение реакции в последующей стадии «голубого» пламени. Но неопределенность локальных температур в зоне реакции не дает возможности определить значение $E_{\text{эф}}$ для этой (и последней) стадии многостадийного воспламенения. Можно лишь предполагать, что и здесь, так же как при введении начальных центров из постороннего источника, $E_{\text{эф}}$ не должно превышать значений, соответствующих реакциям разветвления.

Как общие соображения, так и разнообразный опытный материал показывают, что в ламинарном пламени идет непрерывное, послонное ускорение реакции в условиях одновременного потока тепла и активных центров. По сравнению с создаваемой таким образом высокой начальной концентрацией активных центров их поступление в процессе термического генерирования становится пренебрежимо малым. Поэтому, хотя механизм реакции в пламенах углеводородов следует отнести к высокотемпературному типу воспламенения, ускорение реакции в них должно определяться только возрастанием вероятности разветвлений цепи (по аналогии с чисто холодными пламенами, возможно с квадратичными разветвлениями). Это подтверждается обширным материалом по оценке $E_{\text{эф}}$ для брутто-реакции в пламенах с разветвленными цепями: по возрастанию скорости горения при повышении начальной температуры; по увеличению скорости реакции с температурой на протяжении зоны реакции другими более косвенными методами. Все они приводят к значению $E_{\text{эф}}$, равному $10-20$ ккал, не выходящему за пределы значений, характерных для радикальных реакций разветвления. Насколько можно судить по расходуемому весьма скудному опытному материалу, пламенам с прямыми цепями (H_2-Br_2 , H_2-Cl_2 , распада O_3 , N_2H_4) соответствуют значительно более высокие $E_{\text{эф}}$, близкие к значениям E для скорости генерирования центров.

Особенностью детонации является распространение воспламенения сжатием газа в ударной волне без какого-либо участия механизма переноса из зоны реакции в свежий газ. При отсутствии диффузионного обмена иницирование реакции в свежем газе происходит так же, как при обычном самовоспла-

менении, только за счет термического генерирования центров. В условиях же высоких температур, в которых осуществляется воспламенение в ударной волне, скорость генерирования должна определять и скорость развития всего процесса. В подтверждение этого вывода в настоящее время можно привести оценку $E_{\text{эф}}$ для скорости реакции в детонационной волне лишь по единичным опытам. Для детонации в кислородных смесях H_2 и C_2H_2 расчет дает $E_{\text{эф}}$ в пределах $70-90$ ккал в зависимости от выбора значения стерического множителя.

Для теории воспламенения в детонационной волне представляет принципиальное значение более точное определение $E_{\text{эф}}$ для различных систем, в частности при детонации с добавками веществ, облегчающих генерирование активных центров

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Л. А. Ловачев

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Скорость химического превращения горючей смеси в зоне реакции ламинарного пламени определяется в основном диффузией ведущего активного центра из области пламени с его высокой концентрацией и скоростью разветвления цепей, а не скоростью зарождения цепей в свежей смеси.

Уменьшение давления для смесей со средней теплотворностью увеличивает концентрацию активного центра в зоне реакции и приводит к возрастанию скорости распространения пламени. В горючих смесях с высокой теплотворностью более значительное, чем при средней теплотворности, падение температуры горения при уменьшении давления может компенсировать эффект, обусловленный возрастанием концентрации активного центра, и поэтому скорость распространения не будет зависеть от давления.

Из формулы для скорости распространения цепочечно-теплого пламени получено теоретическое соотношение, позволяющее исследовать влияние давления и температуры. Вычисленные по этому соотношению зависимости скоростей распространения пламени от давления для стехиометрической метано-воздушной и этилено-воздушных смесей различного состава находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.

Угол наклона опытной кривой зависимости скорости распространения пламени от обратной температуры зависит не только от энергии активации, но также и от теплоты реакции образования активного центра. Полученное теоретическое соотношение дает возможность определять истинную энергию активации

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ И ВЗРЫВ ОЗОНА

С. Я. Ишежецкий, С. А. Каменецкая, Е. Н. Грибова,
А. В. Паниратов, Н. М. Морозов, Н. Н. Писенкова,
А. Я. Анип, В. Н. Сироткина, Н. А. Славинская,
В. М. Чередишченко

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Высокая окисляющая способность, а также отсутствие балластных неактивных примесей делают озон одним из наиболее эффективных окислителей. Однако широкому применению озона препятствовала слабая изученность его свойств и закономерностей поведения, в частности способности легко взрываться.

Изучение кинетики и механизма разложения, а также закономерностей воспламенения и взрыва озона представляет значительный интерес как для использования его в различных процессах, так и для теории химической кинетики. Сопоставление этих закономерностей позволяет проверить теории этих процессов, учитывая кинетику реакций, на одном примере

Для многих систем, исследовавшихся в этом плане, большей частью характерно изменение механизма химических реакций в условиях горения и взрыва, что затрудняет сопоставление теории с опытом. Разложение озона — сравнительно простая реакция; ее механизм и кинетика не могут радикально меняться при переходе к горению и взрыву.

Нами исследованы кинетика термического распада озона фотораспад в газовой и жидкой фазах, воспламенение в газовой фазе, скорость горения и детонация в жидкой фазе.

Величина квантового выхода фотохимической реакции в жидкой фазе превосходит выход в газовой фазе, что дает указание на наличие в этих условиях энергетических цепей. При фотораспаде в газовой фазе роль цепей, видимо, невелика.

Исследование кинетики термического разложения озона показывает, что она может быть истолкована без предположения об энергетических цепях. В зависимости от глубины преобразования изменяется соотношение между различными элементарными

ными стадиями, чем и объясняется изменение измеряемой энергии активации от 18 до 30 ккал с уменьшением концентрации озона. Та же причина обуславливает изменение предэкспоненциального множителя константы второго порядка, который при больших концентрациях меньше числа двойных соударений на 1—2 порядка, а при малых концентрациях больше на 3—4 порядка.

Исследование критических условий воспламенения газообразного озона показывает, что воспламенение озона представляет собой тепловой взрыв. Расчет пределов воспламенения, проведенный, исходя из полученных кинетических данных, на основе теории теплового воспламенения Н. Н. Семенова, приводит к согласию с опытными величинами. То же относится к критерию теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого.

Измерение распространения пламени в озono-кислородных смесях приводит к соответствию величины энергии активации, рассчитанной из нормальной скорости горения, с величиной, определенной из данных о кинетике медленной реакции.

Расчет скорости горения озона на основе теории распространения пламени Я. Б. Зельдовича, Д. А. Франк-Каменецкого и Н. Н. Семенова дает зависимость от состава смеси, соответствующую опытной.

Исследованы критические диаметры устойчивой детонации жидкого озона и его смесей с инертными веществами. Расчет критического диаметра для различных составов растворов, произведенный, исходя из данных о кинетике разложения озона, на основе теории Ю. Б. Харитона, дает зависимость, согласующуюся с опытной.

Полученные данные, характеризующие поведение озона и его смесей с кислородом в различных условиях, позволяют определить условия его применения в окислительных процессах.

УСИЛЕНИЕ ВОЛН СЖАТИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ФРОНТОМ ПЛАМЕНИ

С. М. Когарко

(Институт химической физики АН СССР, Москва)

Характер горения топливо-воздушных смесей зависит от их состава. При составе смеси с избытком горючего в процессе горения возникают волны сжатия, амплитуда которых увеличивается к концу сгорания. Коэффициент усиления зависит от состава исследуемой смеси. За величину коэффициента усиления K^2 принято отношение последующего значения амплитуды волны сжатия к предыдущему, которое регистрируется на стенке сосуда. При данных условиях эксперимента усиление волн сжатия при горении происходит только в определенном интервале состава смеси.

Высказано предположение, что усиление волн сжатия происходит при взаимодействии с фронтом горения. В течение небольшого промежутка времени, когда зона горения покрывается волной сжатия, часть тепловой энергии смеси, которая выделяется в зоне горения в результате химических реакций, идет на усиление волны сжатия. Степень ее усиления зависит от времени реакции смеси τ в зоне горения и времени релаксации τ_p .

На примере исследования смесей авиационного бензина и бензола с воздухом показано, что усиление волн сжатия в данных условиях опыта ($P_n = 8,0 \text{ кг/см}^2$, $T_n = 65^\circ$) наблюдается в смесях, состав которых изменяется примерно от $\alpha = 0,55$ до $\alpha = 0,95$. В смесях богаче $\alpha = 0,5$ и беднее $\alpha = 1,0$ в опытах не наблюдалось усиления волн сжатия. Коэффициент усиления K^2 имеет максимальное значение при сгорании смесей, состав которых соответствует $\alpha = 0,7 - 0,8$. При изменении α в ту и другую сторону от указанных значений значение коэффициента уменьшается и он становится равным примерно единице при $\alpha = 0,5$ и $\alpha = 1,0$.

В опытах с созданием искусственной ударной волны в продуктах реакции за фронтом пламени показано, что возможно

наблюдать усиление волн сжатия и при горении смесей бензина с воздухом при составах $\alpha = 1,1$ и $\alpha = 1,2$. В этих условиях начальная амплитуда по сравнению с амплитудой волны сжатия, которая может самопроизвольно образоваться в процессе горения, должна иметь значительно большую величину.

Наблюдалось новое явление, заключающееся в том, что при взаимодействии волн сжатия с зоной реакции пламени происходит в известных условиях опыта усиление волн сжатия. Дается объяснение этому явлению.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ АДсорбции ГАЗОВ И ПАРОВ НА АДсорбентах С ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

М. М. ДУБИНИН

(Институт физической химии АН СССР, Москва)

Излагаются результаты экспериментальных и теоретических исследований адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах, приведших к развитию потенциальной теории адсорбции, в которой определяющую роль играют дисперсионные силы.

Непосредственно измеренные дифференциальные теплоты адсорбции паров для основной области заполнения адсорбционного пространства существенно выше для пористых углеродных адсорбентов по сравнению с непористыми. Это различие в основном обязано эффекту повышения адсорбционных потенциалов в микропорах активного угля, размеры которых сравнимы с размерами адсорбируемых молекул. С другой стороны, для адсорбентов с более крупными порами поля противоположенных стенок пор не перекрываются и поэтому повышение адсорбционных потенциалов отсутствует. Естественно, что в первом случае распределение объема адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам или так называемая характеристическая кривая является отражением распределения объема микропор по размерам. Такие адсорбенты могут быть отнесены к первому предельному структурному типу. Крупнопористые и непористые углеродные адсорбенты относятся ко второму предельному структурному типу.

Из полученных на основании теоретических соображений и экспериментальных данных уравнений характеристических кривых для адсорбентов предельных структурных типов вытекает их аффинность для газов и паров различных веществ и независимость от температуры как следствие природы рассматриваемых адсорбционных сил. В связи с тем, что для адсорбентов

первого структурного типа адсорбция происходит в ограниченном пространстве пор объеме адсорбционного пространства, предельные объемы адсорбционного пространства совпадают с объемами микропор адсорбентов и для различных веществ являются постоянными, если не проявляется эффект ультрапориности. Эти следствия теории обоснованы на обширном экспериментальном материале. Для адсорбентов второго структурного типа предельный объем адсорбционного пространства выражает объем адсорбционной пленки для стадии завершения адсорбционного процесса.

Изучение косвенными методами состояния адсорбированного вещества позволило установить, что для относительно низких температур, практически ниже температуры кипения при атмосферном давлении, адсорбированный пар находится в виде жидкости с нормальной плотностью. Для температур выше критических и адсорбентов первого структурного типа плотность основного количества адсорбированного вещества отвечает молярному объему, равному учетверенному собственному объему молекул в соответствии с константой b уравнения Ван-дер-Ваальса. Для промежуточного интервала температур (от температуры кипения до критической температуры) адсорбированное вещество можно рассматривать как жидкость с повышенной плотностью по сравнению с табличными значениями для объемной фазы. Разумным приближением является допущение о линейном изменении плотности с температурой от табличного значения для температуры кипения до плотности, соответствующей учетверенному объему молекул. Исходя из этих соображений, легко определяются объемы миллимоля вещества в адсорбированном состоянии при различных температурах, необходимые для вычисления заполненных объемов адсорбционного пространства по величинам адсорбции.

Обсуждено, что вплоть до критической температуры адсорбционные потенциалы выражаются формулой Поляни как работа изотермического сжатия пара от равновесного давления до давления насыщения. Для температур выше критических была получена формула для адсорбционного потенциала, исходя из условия, что при критической температуре адсорбционные потенциалы для вещества, рассматриваемого в виде пара и газа, должны быть одинаковы.

Экспериментальным подтверждением изложенных соображений являлось совпадение вычисленных по изотермам адсорбции газов и паров характеристических кривых для каждого адсорбента. Вытекающие из уравнений характеристических кривых уравнения изотерм адсорбции для адсорбентов предельных структурных типов количественно выражают адсорбционное равновесие в широком интервале температур, вклю-

чающем критическую область, т. е. для парообразного и газообразного состояний веществ. Уравнения изотерм адсорбции применимы в интервале заполнения объема адсорбционного пространства от 0,06 до 0,94.

Исходя из условия температурной инвариантности характеристических уравнений, дан термодинамический метод вычисления дифференциальных теплот адсорбции для различных заполнений объема адсорбционного пространства по константам уравнений изотерм адсорбции для адсорбентов предельных структурных типов.

Изложенная потенциальная теория адсорбции газов и паров и представления о предельных структурных типах адсорбентов применимы также и к гидрофильным адсорбентам, например силикагелям, в случае адсорбции аполярных веществ, когда дисперсионные силы играют определяющую роль в адсорбционном взаимодействии.

В работе принимали участие Е. Д. Заверина, Л. В. Радужневич, Д. П. Тимофеев, Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Е. Г. Жуковская, К. М. Николаев и Б. Н. Васильев.

ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников
(Московский гос университет им. М. В. Ломоносова)

Поверхность кремнезема и алюмосиликатов покрыта гидроксильными группами, являющимися центрами адсорбции молекул, способных образовывать с ними водородные связи. Концентрация и топография ОН-групп на поверхности кремнезема не является однозначной функцией температуры обработки образцов, а зависит от кристаллохимических особенностей строения поверхности, от упаковки и ориентации тетраэдров SiO_4 на поверхности образца. Кристаллографические особенности строения образцов и их фазовый состав существенно сказываются на поверхностных свойствах оксидов SiO_2 и Al_2O_3 .

Исследования степени гидратации поверхности различных образцов кремнезема и алюмосиликатов подтверждают эту точку зрения. Степень гидратации единицы поверхности различных образцов силикагелей и кварца при совершенно идентичных условиях подготовки образцов не одинакова. Весьма интересен тот факт, что адсорбенты с большой величиной удельной поверхности обладают меньшей гидратацией поверхности и обратно, т. е. степень дисперсности существенно сказывается на свойствах поверхности.

В результате дегидратации поверхности кремнезема образуется поверхность, содержащая избыток атомов кислорода сверх стехиометрического соотношения. Такая поверхность обладает окислительными свойствами. Процесс термической дегидратации кремнезема на воздухе, в атмосфере различных газов и в вакууме приводит к существенно различной по своей природе поверхности. При прокаливании в вакууме на поверхности, по-видимому, образуются свободные радикалы, представляющие собой адсорбционные центры высокой активности. Наличие последних подтверждается исследованиями инфракрасных спектров поглощения. Качественно к такой же поверх-

ности приводит облучение кремнезема в вакууме ультрафиолетовым светом. В том и другом случае поверхность заметно сорбирует кислород.

Адсорбционные свойства единицы поверхности кремнезема по отношению к веществам, способным образовывать водородные связи с гидроксильными группами поверхности, как показали наши исследования, существенно зависят от степени гидратации, а следовательно, и от кристаллографии образцов и их состава. Основываясь на этих данных, нами было критически рассмотрено выдвигаемое некоторыми авторами представление об «абсолютных» свойствах единицы поверхности кремнезема и алюмосиликатов.

Различие в природе поверхности оказывает влияние и на адсорбцию гидроксилсодержащих молекул из растворов в неполярном растворителе. Найденная нами зависимость показывает, что предельная адсорбция гомологического ряда спиртов из CCl_4 убывает с уменьшением степени гидратации поверхности адсорбента. Измерения показывают, что ориентация молекул в поверхностном слое меняется с изменением природы поверхности.

Проведены исследования энергии адсорбции на различных образцах аморфного и кристаллического кремнезема и алюмосиликатах. Теплоты смачивания водой и спиртами линейно зависят от степени гидратации поверхности кремнезема. Теплоты смачивания алюмосиликатов значительно выше, чем соответствующие величины для кремнезема даже при примерно одинаковой гидратации образцов. Это указывает на то, что в среднем гидроксильные группы на алюмосиликате обладают более высокой энергией, чем для чистого SiO_2 . Проведенные измерения дифференциальных теплот адсорбции позволили оценить энергию связи молекул с гидроксильными группами на различных стадиях заполнения поверхности. При изучении теплот адсорбции на кристаллических модификациях кремнезема было показано, что энергетические свойства его поверхности понижены из-за того, что часть гидроксильных групп благодаря их высокой концентрации на поверхности может замыкаться друг с другом с образованием водородной связи. Измерения теплот адсорбции образцов кремнезема, прокаленных в высоком вакууме, подтверждают наличие на таких поверхностях адсорбционных центров высокой активности.

Проведенные исследования теплот смачивания алюмогеля водой и спиртами показали зависимость их от фазового состава. Поверхностные свойства оказываются весьма чувствительным индикатором к фазовым переходам, происходящим в адсорбенте в том случае, если последние начинаются с поверхности.

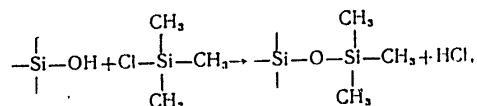
Изучение адсорбции и энергии адсорбции ряда веществ на поверхности рассматриваемых в этой работе адсорбентов показывает, что их поверхность неоднородна. В связи с этим нами критически рассмотрены методы определения удельной поверхности силикатов из данных по адсорбции веществ, взаимодействие которых с поверхностью весьма чувствительно к ее химическим особенностям. Экспериментально показано, что площадь, занимаемая адсорбированной молекулой в мономолекулярном слое, зависит от природы поверхности, а не является некоторой стандартной величиной, как это обычно принимается при вычислении удельной поверхности. Из наших результатов следует, что предлагаемые рядом авторов методы определения удельной поверхности технических силикатных адсорбентов и катализаторов из «абсолютных» изотерм и теплот смачивания могут привести к значительным ошибкам.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербанова
(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Нами исследовано химическое модифицирование и соответствующие изменения адсорбционных свойств представителей двух важнейших классов адсорбентов — кремнеземов и графитовых тел. Проведением поверхностных реакций удалось произвести коренное изменение природы поверхности высокодисперсного порошкообразного кремнезема и канальной сажи.

Кремнеземы с гидратированной поверхностью являются гидрофильными телами и хорошо адсорбируют полярные вещества. Путем же химического модифицирования можно придать им гидрофобные свойства. Нами проведено химическое модифицирование высокодисперсного кремнезема — аэросила — с удельной поверхностью 168 м²/г. Модифицирование заключалось в химическом привязывании к поверхности частиц кремнезема кремнеорганических радикалов и алкоксигрупп. В первом случае поверхностные гидроксилы кремнезема замещались на триметилсилильные и другие подобные кремнийорганические группы по схеме



во второй — на метокси- и другие алкоксигруппы.

В результате проведения этих реакций кремнезем утрачивает электрооакцентронные свойства. Это резко изменяет его адсорбционные свойства, в особенности по отношению к адсорбатам, способным к образованию водородных связей (вода, спирты, бензол), а также и к неполярным адсорбатам (гексан) вследствие изменения потенциала не только электростатиче-

ских, но и дисперсионных сил. Кроме того, модифицированные поверхности уже не способны к хемосорбции веществ, агрессивных по отношению к поверхности самого кремнезема.

Модифицирование поверхности аэросила приводит к столь резкому снижению адсорбции паров воды, что даже вблизи насыщения не образуется плотной мономолекулярной пленки; модифицирование совершенно устраняет капиллярную конденсацию; адсорбция воды в этой области на модифицированном образце оказывается в десятки раз меньше, чем на исходном.

Свойства сажи как адсорбента по отношению ко многим адсорбатам, в особенности полярным, находятся в тесной зависимости от содержания в ней кислорода. Нами проведено химическое модифицирование канальной сажи с целью как ее дополнительного окисления, так и дальнейшего графитирования. Окисление сажи производится в водной среде при комнатной температуре при помощи гипохлорита натрия, перекиси водорода и других агентов. Окислительная обработка приводит к резкому изменению природы поверхности и коллоидно-химических свойств сажи. В результате модифицирования повышается содержание химически связанного кислорода и летучих веществ. Связанный кислород присутствует в саже в виде активных функциональных групп гидрофильного характера, прикрепленных к остову частиц сажи ковалентными связями. Модифицированная сажа значительно превосходит исходную по содержанию карбоксильных и гидроксильных (фенольных) групп. По-видимому, повышается также содержание хинонных, перекисных, альдегидных и других функциональных групп.

Поверхностный слой, содержащий химически связанный кислород, существенно изменяет адсорбционные свойства сажи. В десятки раз увеличивается адсорбция паров воды, особенно при малых давлениях. Улучшается связь между частицами сажи и молекулами полярной среды в технических важных коллоидных системах, и сажа приобретает необычную для нее способность к диспергированию в воде. Графитирование же сажи при 1500—3000°, разрушая поверхностные функциональные группы, резко уменьшает начальную адсорбцию паров воды, метанола, аммиака, метиламина, SO₂, а также ряда слабо адсорбирующихся неполярных веществ.

Таким образом, химическим модифицированием поверхности можно в сильнейшей степени изменить адсорбционные и технологические свойства ряда важных материалов.

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. Г. Каганер

(Всес. научно-исследовательский институт кислородного машиностроения, Москва)

Сняты изотермы адсорбции азота при 77,6° и 90,1° К и давлениях от 1×10^{-5} до 500 мм рт. ст. несколькими образцами силикагелей, алюмогелей, активных углей и цеолитов. Измерения выполнены объемным методом. Опытами охвачены области мономолекулярной адсорбции при степени покрытия поверхности $\theta = 0,01—1,0$ и полимолекулярной адсорбции.

Наиболее эффективными адсорбентами в области высокого вакуума являются адсорбенты типа шабазита.

Высокую поглотительную способность в этих условиях имеет также уголь марки СКТ. Разные образцы силикагелей и алюмогелей резко различаются между собой по адсорбции при низких давлениях.

Установлено, что в области относительных давлений P/P_0 от $10^{-5}—10^{-3}$ до 0,005—0,02, т. е. при θ от 0,1—0,5 до 0,75—0,9, все полученные изотермы адсорбции подчиняются уравнению М. М. Дубинина и Л. В. Радужкевича, предложенному для представления изотерм адсорбции на активных углях. При $P/P_0 < 10^{-6}$ изотермы адсорбции следуют уравнению Вильямса-Генри, которое с успехом может быть использовано для экстраполяции изотерм в области бесконечно малых давлений.

Разработан новый метод определения удельной поверхности адсорбентов, основанный на использовании видоизмененного уравнения М. М. Дубинина и Л. В. Радужкевича:

$$\lg \theta = \lg \frac{a}{a_m} = -D \left(\lg \frac{P}{P_0} \right)^2,$$

где a — адсорбированный объем;

a_m — объем, адсорбированный в мономолекулярном слое;
 D — постоянная.

Новый метод является независимым от существующих и имеет ряд преимуществ, основным из которых является пригодность для любых адсорбентов, включая тонкопористые активные угли.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ КАК АДсорбЕНТА

А. Н. Москвич, В. П. Нармонова
 (Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

Найдено, что адсорбция ионов цезия из раствора в атмосфере H_2 беззольным активированным платинированным углем линейно возрастает с увеличением pH. При продувании через исследуемый раствор воздуха (или кислорода) наблюдается обратимая десорбция цезия в раствор. Аналогично при смене воздушной атмосферы на водородную наблюдается обратимая десорбция аниона брома в раствор. Адсорбция Bg^- линейно убывает с увеличением pH.

Обратимость десорбции и адсорбции, а также наблюдаемая линейная зависимость адсорбции Cs^+ и Bg^- на угле от pH дают основание предполагать, что Cs^+ и Bg^- адсорбируются углем электростатически. К тому же выводу приводят измерения. Были поставлены опыты по определению констант обмена для пар ионов: $Ba - Cs$, $Ca - Cs$, $Mg - Cs$ и $Ca - Mg$ в водородной атмосфере из растворов хлоридов этих ионов.

Опыты по адсорбции тория из щавелевокислых и виннокислых растворов активированным платинированным углем показали, что торий в этих растворах адсорбируется в воздушной атмосфере и обратимо десорбируется в водородной атмосфере.

Это дает основание предполагать, что в условиях наших опытов торий образует анионные комплексы с ионами оксалата и тартрата и адсорбируется углем в воздушной атмосфере электростатически.

О ВЛИЯНИИ НАБУХАЕМОСТИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ СМОЛОЙ И РАСТВОРОМ

А. М. Трофимов

(Радиовый институт им. В. Г. Хлопина АН СССР, Ленинград)

В случае набухающих ионитов (смол), активности поглощенных ионов в уравнении изотермы обмена ионов Б. П. Никольского следует заменить объемными концентрациями.

Справедливость полученного таким путем уравнения в случае обмена ионов разной валентности можно проверить экспериментально, определяя коэффициенты распределения радиохимических количеств одного из обменивающихся компонентов на образцах смолы одного и того же типа, но отличающихся своими удельными объемами (коэффициентами набухания).

Исследованы коэффициенты распределения радиоактивных изотопов Cs^{137} , Ba^{140} и Ce^{144} . При сопоставлении отношений коэффициентов распределения и отношений удельных объемов смолы в степени $Z-1$ во всех случаях получены практически совпадающие значения. Так, например, для Ce^{+3}

$$\alpha_{2\%} = 0,87 \quad \alpha_{6\%} = 1,65 \quad \alpha_{24\%} = 2,78$$

$$\frac{\alpha_{24\%}}{\alpha_{2\%}} = 3,2 \quad \frac{v_{2\%}}{v_{24\%}} = 1,78 \left(\frac{v_{2\%}}{v_{24\%}} \right)^{Z-1} = 3,17$$

$$\frac{\alpha_{24\%}}{\alpha_{6\%}} = 1,9 \quad \frac{v_{6\%}}{v_{24\%}} = 1,39 \left(\frac{v_{6\%}}{v_{24\%}} \right)^{Z-1} = 1,91$$

В случае Cs^+

$$\alpha_{2\%} = 1,05 \quad \alpha_{24\%} = 1,4 \quad \frac{\alpha_{24\%}}{\alpha_{2\%}} = 1,085$$

$$\text{при } \frac{v_{2\%}}{v_{24\%}} = 1,92$$

Примечание. Проценты в формулах — содержание дивинилбензола в смоле.

Полученное для Cs^+ незначительное по сравнению с двух- и трехвалентными ионами повышение избирательности поглощения на смоле с 24% дивинилбензола объясняется меньшей гидратируемостью этих ионов по сравнению с ионами макрокомпонента — натрия.

Полученные результаты имеют практическое значение для количественной оценки избирательности поглощения ионов разной валентности на смолах с различными коэффициентами набухания.

СОРБЦИЯ ПЕНИЦИЛЛИНА ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Г. В. Самсонов, В. В. Веденеева, А. А. Селезнева
(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР,
Ленинград)

До настоящего времени не удавалось разработать селективные методы выделения и очистки пенициллина из культуральной жидкости на ионообменных смолах в связи с наблюдавшейся необратимостью сорбции. Экспериментальные исследования, проведенные нами, показали, что необратимая сорбция пенициллина анионом ЭДЭ-10 (и другими анионитами) из культуральной жидкости связана с одновременной сорбцией анионов серной и фосфорной кислоты и некоторых других анионов, которые вступают во взаимодействие с сорбированным пенициллином. Удаление из раствора ряда анионов приводит к полностью обратной сорбции пенициллина.

Сорбция пенициллина анионитами представляет собой типичные явления анионного обмена. Изучение избирательности сорбции позволило определить условия, наиболее благоприятные для извлечения пенициллина. Ряд анионообменных сорбентов способен поглощать пенициллин из культуральной жидкости в больших количествах.

Десорбция пенициллина с образованием элюата высокой концентрации протекает в присутствии известного количества органических растворителей в соответствии с теорией динамички сорбции.

Специфическое взаимодействие пенициллина с анионами серной, фосфорной и других кислот может быть использовано для сорбции пенициллина катионитами. Здесь проявляется весьма своеобразное явление — поглощение с большой емкостью вещества кислотного характера карбоксильными, фосфорными и сульфокатионитами. Для анализа характера образующихся здесь химических связей были сняты инфракрасные спектры пенициллина и пенициллина, сорбированного на пленке сульфосмолы. Исчезновение во втором случае области поглощения, соответствующей колебаниям амидной группы, гово-

ворит о том, что взаимодействие пенициллина с сорбентом происходит именно по этой группировке. Вследствие того, что наличие электростатической связи здесь исключено, следует предполагать, что взаимодействие пенициллина с полимерными катионообменными сорбентами осуществляется за счет образования водородной связи. Это подтверждается полной десорбцией пенициллина в присутствии даже небольших количеств мочевины.

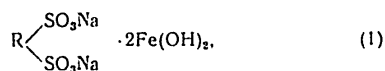
Избирательная сорбция пенициллина сульфокатионитами позволяет осуществить разделение пенициллина и ряда близких к нему по свойствам кислот, не способных к образованию специфических связей с сорбентами.

Сорбционный метод выделения и очистки пенициллина с использованием полимерных сорбентов дает возможность получать чистый пенициллин, исходя из культуральной жидкости.

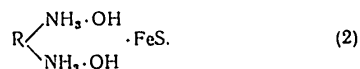
СОВМЕЩЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ НА ИОНИТАХ

А. В. Кожевников
(Ленинград)

Синтезированы вещества, которые без высокотемпературной обработки имели способность к окислительно-восстановительным реакциям, не теряя ионообменной способности. Эти вещества схематически можно изобразить следующим образом: на основе катионитов

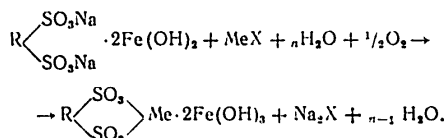


на основе анионитов



Особенно практичным оказался материал (1), изготавливаемый на основе сульфокатионита КАВ-47, получаемого из кокса сланцевой смолы, по способу, разработанному коллективом сотрудников ВНИИПС под руководством А. В. Кожевникова.

Процесс удаления из воды катионов жесткости и кислорода схематически можно изобразить уравнением



В лаборатории, а затем на испытаниях было установлено, что количество связываемого кислорода почти вдвое больше, чем по уравнению (3). Это увеличение обусловлено непрерывно происходящим восстановительным воздействием углеродной поверхности катионита на образованную гидроокись железа. Не все сульфогли одинаково проявляют восстановительную способность. Особенно активным оказался сульфокатионит, получаемый из кокса сланцевой смолы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СОРБЦИИ И ЭНЕРГИИ ОБМЕНА ИОНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина
(Харьковский гос. университет им. А. М. Горького)

Исследован сорбционный обмен катионов кальция и бария на калий и литий в интервале температур от 0° до 100° на эспапите и вофатите, анионов Co_3^{-2} и SiO_3^{-2} на Cl^- и NO_3^- на анионите H_0 при тех же температурах. Найден константы обмена и из них рассчитаны энергии обмена указанных ионов, изменение свободной энергии системы и энтропии.

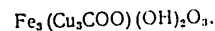
Полученные экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о приложимости уравнения изохоры Вант-Гоффа к обмену катионов и анионов на синтетических ионитах. Полученные значения энергии обмена анионов и катионов на синтетических ионитах во много раз превосходят энергию обмена катионов на минеральных сорбентах. При обмене кальция на ион лития в различных растворителях наблюдается рост константы обмена в ряду вода ($K = 51$), смесь спирт — вода ($K = 88$), смесь диоксид — вода ($K = 90$). По значению величины предельной адсорбции наблюдается обратный ряд. Значительное влияние на величину константы обмена оказывает температура; на исследованных катионитах в интервале температур 5—95° константа обмена изменяется в 2 раза, а в тех же условиях при обмене на анионитах — в 3 раза.

Результаты исследования показали, что с повышением температуры опыта от 5° до 95°, при постоянной концентрации раствора вытесняющего иона, величина десорбции растет у катионов в 1,5—2 раза, а у анионов — в 3 раза.

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ НА ОСАДКЕ ОКСИАЦЕТАТА ЖЕЛЕЗА

Н. Е. Брежнева, С. П. Озираниер, В. Н. Розанова
(Институт физической химии АН СССР, Москва)

Экспериментально установлено, что осадок оксиацетата железа выпадает в интервале значений pH от 1,3 до 5,0 из растворов, содержащих ацетат-ион. При этом состав осадка в этом интервале соответствует формуле



предложенной Вейнландом и Гуссманом.

Зависимость относительного изменения удельной поверхности осадка от значения pH при его образовании или длительном выдерживании при температуре 90—95° может быть представлена S-образной кривой. Резкое изменение величины удельной поверхности осадка наблюдается в интервале pH = 2,0—3,5.

Установлено, что адсорбция катионов Sr^{2+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} на осадке оксиацетата железа может быть выражена для разнозарядных катионов следующим образом:

$$q = \frac{e}{e_0} m (\text{pH} - \text{pH}_0) C^{1/n},$$

где $\frac{e}{e_0}$ — относительное изменение удельной поверхности осадка;

pH_0 — значение pH, при котором начинается адсорбция (2,0 для Zr, 2,4 для Ce);

C — концентрация, m , n — коэффициенты, зависящие от заряда катиона.

Это выражение позволяет трактовать адсорбцию на осадках типа гидроокисей как вторичную адсорбцию в двойном электрическом слое (линейная зависимость от величины pH), имеющем неоднородный энергетический барьер (степенная зависимость от концентрации).

Постоянство величины m и n для других катионов, имеющих тот же заряд, подтверждено на примере иттрия.

НОВЫЕ ДАННЫЕ В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОГЕННГО КАТАЛИЗА

А. А. Балаидин

(Институт органической химии им. П. Д. Веллинского АН СССР, Москва)

Большое практическое значение катализа требует разработки его теории. В катализе взаимно дополняют друг друга несколько теорий: промежуточной хемосорбции, мультиплетная переходных состояний и электронная. Мультиплетная теория рассматривает расположение атомов в пространстве, а также длины и энергии связей. Кинетика подтверждает определенную ориентацию молекул относительно катализатора, а также структурное и энергетическое соответствие между катализаторами и молекулами. В последние три года были получены дальнейшие подтверждения теории мультиплетов, рассматриваемые далее.

Структурные факторы. Молекулы спиртов ориентируются реагирующими атомами $>CH-OH$ к поверхности окисного катализатора, что доказывается близостью истинных энергий активации E . Строение молекул проявляется в закономерном небольшом изменении E . Исследовано 14 спиртов (совместно с О. К. Богдановой и А. П. Щегловой).

Сохранение валентного угла подтверждается тем, что E возрастает с межатоомным расстоянием решетки при дегадрогенизации $(CH_3)_2CHOH$ над Cu, Ag, Pt, Pd, Ni, Co (с П. Тетени); сравнительные данные Бика, А. М. Рубинштейна и Д. В. Сокольского для гидрогенизации.

Молекулы сложной формы, не укладывающиеся на плоскость при гидрировании, — производные триптицена и диантрилендибензохинона — гидрируются на никеле уже при 45° . Этим доказывається, что активные центры являются выступами на поверхности и что рядом с ними находятся выемки (глубиной не менее $3;16 \text{ \AA}$), в которые помещаются выступающие части гидрируемых молекул (с Е. И. Клубуновским).

При низкой температуре (25°) молекулы спиртов адсорбируются плоско и соприкасаются с окисью алюминия не только

своей реагирующей группой ($>CH-CO-$), но и заместителями при ней. С нагреванием плоская ориентация постепенно переходит в ленточную частоту. Этот результат проверен на восьми спиртах разного строения и окиси алюминия шести способов приготовления (с В. Э. Вассербергом и М. П. Максимовой). Аналогичный результат недавно найден для сажи (А. В. Киселев и И. А. Лыгина).

Кинетика дегидрогенизации диэтил- и винилэтилбензолов над окисным катализатором показала, что молекулы при 620° ориентируются реберно и дегидрогенизация идет последовательно сначала в одной, а потом в другой этильной группе (с Г. М. Марукян и Т. К. Лавровской). Это имеет аналогию в найденной ранее реберной ориентации при дегидрогенизации циклогексанового кольца в отличие от плоскостной его ориентации на Ni, Pd и Pt.

Исследование катализа вольфрамовыми бронзами показало, что дефектность решетки не является единственным условием катализа, но что требуется также соблюдение структурного соответствия. Наблюдаемые факты могут быть объяснены совместным применением мультиплетной и электронной теорий катализа (с Н. П. Соколовой).

Рений катализирует дегидрогенизацию циклогексана. Его активность сильно зависит от природы носителя и убывает в ряду $C \gg Al_2O_3 \gg$ кизельгур, пемза и др. Имеются оптимальные соотношения параметров решеток Re и носителя. Исследован ряд реакций на Re (с Е. И. Карпейской и А. А. Толстопятовой).

Энергетические факторы. Разработан кинетический метод определения изменений свободной энергии, теплоемкости и энтропии при адсорбции молекул на самих каталитически активных центрах. В основу положены величины a из кинетического уравнения, имеющие смысл адсорбционных коэффициентов, что было установлено исследованием применения радиоактивных изотопов (совместно с М. Б. Нейманом, О. К. Богдановой, Г. В. Исагулянцем и др.). Метод определения указанных термодинамических функций применен более чем к ста реакциям, преимущественно дегидрогенизации углеводородов, аминов и спиртов — циклических и с открытой цепью. Подтверждено наличие ориентации при адсорбции.

В последнее время для экспериментального определения энергии связи тех атомов, которые реагируют в молекулах с катализаторами, разрабатывалось два варианта кинетического метода (из энергий активации), а также методы термодинамического и адсорбционного равновесия. Этими методами определены энергии связей H, C, N, O и др. с Ni, Fe, Pd, Pt (с С. Л. Киперманом) и с окислами Be, Al, Ce, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, Mn

(с А. А. Толстопятовой и др.), Zn (с Н. Д. Рождественской) и V (с Н. П. Соколовой).

Знание энергии связей важно для теории подбора катализаторов. Величины энергий связей с катализатором можно подставить в уравнения мультиплетной теории, при этом получается правильная последовательность сравнительной легкости протекания реакций полифункциональных соединений. Это подтверждено в последнее время для следующих реакций.

При гидрогенизации производных фурана последовательно протекают реакции гидрогенизации связей $C \equiv C$, $C=O$, $C=C$ в цикле, $C=O$ в цикле, $C-O$, $C-S$, что определялось почти на сотне примеров (с А. А. Пономаревым). В 1957 г. число исследованных примеров еще пополнилось (А. А. Пономарев и Э. В. Тиль).

При гидрировании производных трипипицена получают промежуточные продукты, которые удалось выделить. Установлено, что последовательность их образования отвечает теоретической (с Е. И. Клубуновским).

Гидрогенизация моносахаридов тоже протекает в последовательности, согласной с теорией: гидрирование по связи $C=O$, гидрогенолиз связи $C-O$, реакция Канниццаро, разрыв связи $C-S$. Разработан метод учета влияния заместителей при реагирующих группах из теплот и свободных энергий образования, оправдавшийся для 30 случаев, которые были исследованы (с Н. А. Васюниной).

Предсказана реакция гидрогенизации органических перекисей и предвычислена последовательность гидрирования разных связей в бифункциональных перекисях, оправдавшаяся на опыте; эта последовательность следующая: $N-O$, $O-O$, $C \equiv C$, $C=C$, $C=O$, $C-O$, $C-S$ (с Н. В. Никифоровой и Л. Х. Фрейдлинным).

Найденные энергии связей позволили объяснить (с Г. И. Левин) последовательность реакций размыкания и замыкания углеводородных циклов над Pt, Pd и Ni, исследованную Б. А. Казанским и его сотрудниками.

КАТАЛИЗ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

С. З. Рогинский

(Институт физической химии АН СССР, Москва)

При обилии и многообразии веществ, применяемых в качестве катализаторов, большое значение имеет установление законов, связывающих каталитические свойства с элементарным составом катализаторов. Химическое сходство элементов, входящих в одну и ту же группу периодической системы, часто проявляется в каталитических свойствах (металлы VIII группы, сульфиды MoS_2 , W_2S_3 , Al_2S_3 , FeS_2 и т. д.). Это издавна используется при изыскании новых катализаторов, так же как и особые свойства переходных элементов. Однако наблюдалось много исключений и противоречий. Разделение каталитических реакций и катализаторов на классы и группы со сходным механизмом активации и систематические исследования в пределах классов и групп связи каталитических свойств твердых тел с положением элементов их образующих в периодической системе устранило противоречия и позволило пойти дальше в этом направлении, как это ниже показано для двух самых больших классов химического катализа.

1. Катализ окислительно-восстановительного электронного типа (реакции O_2 , H_2 и др.). Здесь первичный акт гомолитичен. Типичными катализаторами этого класса являются переходные металлы и полупроводники, окислы и сульфиды, причем последние преобладают. Изучение новых полупроводниковых материалов показало значительную каталитическую активность германия и бинарных соединений, являющихся его структурными и электронными аналогами, не содержащими переходных элементов. Наличие полупроводниковой связи имеет решающее значение, что сильно расширяет поле поисков катализаторов. Это подтверждают также данные по каталитическим свойствам окислов и гидридов щелочноземельных металлов.

Для соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{BV}^{\text{I}}$ по отношению к дегидрированию спиртов и распаду гидразина наблюдается систематический рост активности при повышении атомного веса $\text{BV}^{\text{I}} (\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te})$.

146

Он объясняется уменьшением полярности связи и сужением запрещенной зоны ΔE_0 при работе контактов в области собственной проводимости. Корреляция активности с ΔU_0 позволяет предвидеть простые зависимости каталитической активности (K) у элементарных полупроводников ($K_c < K_{\text{Si}} < a_c < K_{\text{Sn}}$) и соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{BV}^{\text{I}}$, A^{I} , BV^{I} . Каталитически активен весь изоэлектронный ряд $\text{Ge} (\text{Si}) \text{A}^{\text{III}}\text{BV}^{\text{I}}$; $\text{A}^{\text{I}}\text{BV}^{\text{I}}$, а также $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ и др.

K понижается при удалении A и B от IV группы. Простые закономерности наблюдаются и в подборе добавок, модифицирующих электронные свойства и каталитическую активность при растворении в решетке соответствующих p - и p -проводящих окислов. Так, для окиси цинка, закиси никеля и кобальта и др. растворение постороннего окисла той же валентности не вызывает существенных изменений каталитической активности и электропроводности. Окислы металлов III группы действуют на электропроводность и активность в направлении, обратном окислам I группы периодической системы, причем эффекты очень сильны и возможна компенсация. Можно ожидать усиления действия при более значительном различии валентности металла примеси и металла решетки, распространенные на другие соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}$ и т. д. и аналогичных эффектов для германия и кремния, тип электропроводности которой изменяется в противоположном направлении под действием примесей элементов, стоящих влево и вправо от IV группы.

В свете новых данных становится ясным электронная природа геометрических закономерностей, наблюдавшихся для катализаторов металлов. И в этом случае нет оснований считать наличие незаполненных d -зон обязательным для активации, не меньшую роль играет упорочнее влияние d -связей на решетку, препятствующую образованию фазовых пленок. Вероятен катализ определенных окислительно-восстановительных реакций переходными металлами.

2. Кислотно-основной, ионный катализ. Здесь элементарный акт гетеролитичен. Последние работы показали единство механизма катализа жидкими пленочными и твердыми «сухими» кислотами. В этом случае определяющей величиной является сила кислот, позволяющая располагать катализаторы в ряды по активности в сочетании с давно установленной связью кислотных свойств кислородных протонов кислот с положением соответствующего элемента в периодической системе электроположительного элемента, образующего анионные кислотные катализаторы — галлогениды, и активностью последних. Здесь действует также подчеркивавшееся Менделеевым сходство соединений в одинаковых валентных состояниях

10* 147

Систематическое исследование этих вопросов в сочетании с изучением свойств поверхностной акцепторно-донорной связи обещает дать надежные основы подбора и регулирования новых катализаторов для этих гетеролитических реакций. Систематические исследования каталитических свойств твердых оснований выявили наличие у последних способности катализировать не только гетеролитические, но и гомолитические реакции. По силе каталитического действия и соотношению кислотно-основных и окислительно-восстановительных функций для окислов металлов II группы обнаруживается четкое различие между главной и побочной подгруппами при систематическом росте активности с увеличением атомного веса в пределах подгруппы. Рассмотрение катализаторов двух больших классов реакции показывает большую перспективность периодического закона для подбора катализаторов и регулирования их свойств добавками. Проблема подбора катализаторов реакций окислительно-восстановительного типа имеет глубокую связь с проблемой подбора новых полупроводниковых материалов. При этом могут быть использованы возможности в применении периодической системы к другим классам катализа, а также к изысканию носителей для катализаторов. Заслуживает изучения необследованный вопрос о регулировании, отправляясь от сходных предпосылок избирательности действия катализаторов.

Благодаря достижениям теории химических связей в молекулах и твердых телах и физики полупроводников можно надеяться на реализацию этих перспектив в недалеком будущем.

К ПРОБЛЕМЕ КАТАЛИЗАТОРА НАИБОЛЬШЕЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ

М. И. Темкин, С. С. Строев, Н. В. Кульнова
(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Н. Карпова, Москва)

Обобщение результатов кинетических исследований приводит к выводу, что механизмы ряда реакций на поверхностях твердых тел могут рассматриваться как частные случаи простой двухстадийной схемы. В первой стадии реакции образуется промежуточное вещество в химически адсорбированном состоянии, во второй стадии оно расходуется. В ходе реакции концентрация промежуточного вещества стационарна.

При средних покрытиях поверхности адсорбция промежуточного вещества описывается логарифмической изотермой. Это отвечает линейному убыванию энергии хемосорбции с ростом покрытия, которое может быть объяснено взаимным влиянием адсорбированных частиц или неоднородностью поверхности.

Изменение энергии хемосорбции промежуточного вещества (в результате изменения покрытия или природы поверхности) сопровождается изменением энергии активации поверхностных процессов, составляющим некоторую долю от изменения энергии хемосорбции, эта доля обозначается через α для случаев образования связи с поверхностью и через β — для случаев разрыва связи; из термодинамики следует, что $\alpha + \beta = 1$. Как правило, $\alpha = \beta = 1/2$.

Математическое рассмотрение, опирающееся на приведенные предпосылки, показывает, что наибольшая скорость гетерогенно-каталитической реакции достигалась бы, если бы теплота хемосорбции промежуточного вещества q не зависела от покрытия θ и имела значение, при котором в ходе реакции $\theta = 1/2$ (предполагая, что $\alpha = 1/2$). Поскольку q линейно убывает с θ , скорость реакций при средних покрытиях в $RT/\alpha q$ раз меньше, чем она была бы на поверхности с постоянной q .

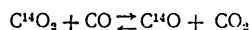
При малых и при больших покрытиях поверхности промежуточным веществом скорость реакции много меньше, чем при средних покрытиях.

Оптимальное значение q или (при q , зависящей от Θ) интервал оптимальных значений q в общем случае не могут быть определены из одних лишь термодинамических характеристик рассматриваемой реакции. Это возможно, однако, в двух частных случаях:

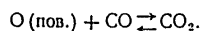
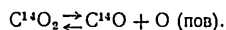
1) если реакция протекает вблизи термодинамического равновесия, в результате чего одна из стадий является лимитирующей, а другая — равновесной, или

2) если вторая стадия реакции при протекании в обратном направлении аналогична первой стадии в прямом направлении и поэтому они подчиняются общему линейному соотношению между энергией активации и тепловым эффектом.

Реакции, отвечающие случаю 2, было предложено называть симметричными. Наиболее близко отвечают условию симметричности реакции изотопного обмена. Изученная нами реакция



осуществляется на поверхности катализаторов как сумма следующих стадий



Роль промежуточного вещества играют поверхностные атомы кислорода O (пов.). Кинетика этой реакции описывается уравнением

$$\omega = K \left[P_{C^{14}O} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^m - P_{C^{14}O} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^{1-m} \right],$$

где ω — скорость реакции, рассчитанная на единицу поверхности, K и m — постоянные; в области средних покрытий $m = \alpha = 1/2$, в области малых покрытий $m = 0$ и в области больших покрытий $m = 1$.

Теоретический расчет дает оптимальное значение теплоты адсорбции O_2 , равное 133 ккал/моль. Сопоставлены теплоты адсорбции O_2 на различных поверхностях и значения K при 300°, полученные в наших опытах. Скорость реакции при возрастании теплоты адсорбции O_2 проходит через максимум, причем положение максимума близко к теоретически ожидаемому.

Точное изучение кинетики на ряде поверхностей затруднено

(50)

протеканием побочной реакции $2CO = CO_2 + C$. Все же в большинстве случаев были получены величины m . Для активных катализаторов Fe_3O_4 и Pt $m = 1/2$, в случае Cu — катализатора с более низкой теплотой адсорбции O_2 — $m = 0$ и в случае ω , т. е. катализатора, на котором теплота адсорбции O_2 слишком велика, $m = 1$. Эти результаты согласуются с предсказаниями теории.

Таким образом, данные по кинетике изотопного обмена между CO_2 и CO подтверждают охарактеризованный выше подход к задаче о катализаторе наибольшей активности.

О РОЛИ СТАДИЙНОСТИ В МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО УСКОРЕНИЯ

В. А. Ройтер

(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР,
Киев)

В последние годы все чаще встречаются в литературе утверждения, что механизм катализа сводится к расчленению трудно идущего элементарного процесса на две или несколько элементарных стадий с более низкими энергиями активации. Эта концепция стадийного катализа, типичная для одной из первых теорий катализа — теории промежуточных соединений, получает все большее распространение и в современных теориях катализа — адсорбционно-химических, теории активных ансамблей, электронных теориях и даже в мультиплетной теории катализа, вытесняя из них представления об участии катализатора в активированном комплексе с реагентами без расчленения этого взаимодействия на последовательные стадии.

Приводится ряд теоретических соображений и экспериментальных данных, указывающих на то, что стадийный механизм катализа не имеет в действительности столь универсального значения, как это ему приписывается, и вообще мало вероетен.

Широкое распространение концепции стадийного механизма объясняется ее простотой, допускающей хотя бы грубые оценки сравнительной активности катализаторов на основе термодинамических данных и облегчающей составление кинетических уравнений каталитических процессов.

Из теоретических возражений рассматриваются ограничения, накладываемые условиями детальной обратимости; неучет влияния на процесс взаимодействия с катализатором каждого из компонентов остальных компонентов реакции, находящихся на поверхности катализатора; противоречия в схеме мультиплетной теории и электронных теорий, возникающие при принятии стадийного механизма катализа и др.

В числе экспериментальных данных, противоречащих концепции стадийного катализа, приводятся результаты работ по исследованию процессов окисления молекулярным кислородом окиси углерода, двуокиси серы, нафталина на окисных катализаторах: окиси меди, двуокиси марганца, пятиокиси ванадия, проведенных при помощи метода меченых атомов.

ФОТОИОНИЗАЦИЯ И СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Ф. И. Вилесов, А. П. Теренин

(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

Отщепление электрона от молекул под действием ультра-короткой ультрафиолетовой радиации позволяет с большой точностью определить энергию, с которой электрон удерживается в молекуле. Данный метод был разработан и применен к ряду (около 30) органических молекул в газообразном состоянии.

Для алкил-производных бензола были обнаружены взаимные влияния замещающих алкильных групп, допускающие количественную оценку. Для амидов и кислот, в которых электрон отщепляется от кислорода карбонильной группы, можно установить, какой эффект смещения заряда в молекуле преобладает.

Сочетание фотодиссоциации молекул с ионизацией продуктов электронным ударом и применением массоспектрометрического анализа дало возможность однозначно выяснить механизм распада молекул ароматических и алифатических аминов под действием света

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ И ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ В УГЛЕВОДОРОДАХ

Г. В. Быков

(Институт истории естествознания и техники АН СССР, Москва)

Энергия диссоциации связей Q складывается: 1) из собственно энергии разрыва данной связи с сохранением валентного состояния атомов; эта составляющая может быть рассчитана, если известны электронные заряды связей A ; 2) из энергии, которая поглощается при переходе одного или, в случае диссоциации связей $C-C$, двух δ -электронов в $p(\Pi)$ -электроны; для расчета этой составляющей использовано значение энергии диссоциации связей $C-H$ в $Q_{CH} = 101,4$ ккал/моль. 3) из энергии h , которая выделяется в результате реорганизации (стабилизации) радикалов и которая может быть вычислена, если известны электронные заряды связей в первоначальной молекуле и образующихся радикалах. Такие данные имеются для парафинов и алифатических радикалов. Расчетные уравнения имеют вид:

$$Q_{CH} = 28,14A_{CH} + 28,8A_{CH}^2 + 45,2 - h$$

$$Q_{CC} = 34,1 A_{CC}^2 + 90,4 - (h' + h'')$$

Результаты расчетов энергии диссоциации по этим уравнениям для достаточно разнообразных реакций находятся в хорошем соответствии с опытными данными

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ И КАТАЛИЗАТОРА

Г. К. Боресков

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. П. Карпова, Москва;
Московский химико-технологический институт им. Д. П. Менделеева)

При протекании каталитических реакций, наряду с воздействием катализатора на реагирующие вещества, проявляющимся в изменении скорости реакции, всегда имеет место и воздействие реакционной системы на катализатор, приводящее к изменению его состава, а следовательно, и свойств. Эти изменения состава, даже если они и не приводят к фазовым превращениям активного компонента катализатора, существенно сказываются на каталитической активности.

В настоящее время имеется много экспериментальных данных, указывающих на значительные изменения активности твердых катализаторов (металлов, окислов, катализаторов кислотного-основного характера и др.) в результате изменения их состава под воздействием реакционной смеси.

По-видимому, вообще неправильно рассматривать свойства катализатора в отрыве от взаимодействующей с ним реакционной системы. Так, например, первоначально тождественные образцы окисных катализаторов в условиях окислительной или восстановительной среды могут стать совершенно различными по своим каталитическим и другим свойствам. Даже при осуществлении одной и той же реакции состав и активность катализатора могут существенно меняться в зависимости от соотношения исходных компонентов и глубины превращения.

При длительном осуществлении каталитического процесса состав катализатора с большей или меньшей скоростью приближается к определенному стационарному значению, зависящему от состава реакционной смеси и условий проведения реакции.

Стационарный состав катализатора лежит между составами, равновесными по отношению к отдельным реагиру-

ющим веществам, и определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенной составной части катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами. Эти взаимодействия могут не совпадать с промежуточными стадиями катализируемой реакции и их скорости могут быть значительно меньше скорости основного процесса. Поэтому время достижения стационарного состояния может быть в определенных условиях, например при низких температурах, весьма значительно, и катализатор длительное время может сохранять свойства, отличные от отвечающих стационарному составу.

Это, по-видимому, является наиболее распространенной причиной кажущегося различия удельной каталитической активности катализаторов, приготовленных различными методами, связанного в действительности с вариацией состава в зависимости от условий приготовления. При испытании каталитической активности при низких температурах, когда приближение к стационарному составу происходит очень медленно, эти обычно не контролируемые изменения состава могут вызывать значительные различия в величине удельной каталитической активности. При более высокой температуре, когда успевает установиться стационарный состав, отвечающий условиям испытания, эти различия исчезают.

Учет взаимодействия катализатора и реакционной системы существует для правильной трактовки многих явлений катализатора. Так, при выявлении закономерностей подбора катализаторов для определенных реакций следует базироваться на свойствах, отвечающих не исходному составу катализатора, а тому стационарному составу, который достигается в результате воздействия на катализатор реакционной системы. Значительный практический интерес представляет возможность регулирования свойств катализатора путем изменения состава реакционной смеси. Изменение состава и свойств катализатора под воздействием реакционной смеси оказывает существенное влияние и на кинетические закономерности каталитических реакций. Зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси включает два множителя. Один из них учитывает во всех вариантах кинетики гетерогенных каталитических реакций и представляет собой зависимость от состава реакционной смеси числа столкновений реагирующих частиц, участвующих в лимитирующей стадии реакции. Второй множитель выражает зависимость «константы» скорости реакции этой стадии от состава реакционной смеси и в результате влияния реакционной смеси на состав и свойства катализатора. Пользуясь терминами теории переходного состояния, можно сказать, что второй множитель выражает зависимость константы равновесия

образования переходного состояния от состава реакционной смеси.

Исходя из этого, могут быть объяснены формы кинетических уравнений некоторых реакций, трактованных ранее на основе предположения о неоднородности энергии хемосорбции на поверхности катализатора.

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ГИДРИРОВАНИЕ В РАСТВОРАХ

Д. В. Сокольский

(Казахский гос. университет им. С. М. Кирова, Алма-Ата)

Влияние растворителя на скорость гетерогенной каталитической реакции определяется двумя основными факторами: а) коэффициентом распределения вещества между раствором и поверхностью катализатора и б) влиянием растворителя на соотношение скоростей активации и снятия с поверхности реагирующих компонентов.

В случае, если растворитель полярен и, особенно, если он содержит ионы, возможна ориентированная адсорбция диполи растворителя или избирательная адсорбция иона, что ведет к изменению скорости реакции и ее избирательности.

Немаловажное значение имеет также вязкость растворителя и поверхностное натяжение на границе газ-жидкость, если один из реагирующих компонентов газообразен.

При работе в растворителях при относительно низкой температуре можно раздельно изучать три процесса: скорость активированной адсорбции водорода на поверхности порошкообразного катализатора, с поверхности которого снят водород, скорость снятия водорода с поверхности катализатора при помощи данного непредельного соединения и, наконец, скорость собственно гидрирования того же соединения.

Сопоставление скоростей этих трех процессов позволяет выявить особенности данного катализатора. За каждым из указанных процессов можно следить по поглощению водорода и газовой фазы, по изменению концентрации непредельного соединения в растворе и, наконец, по изменению потенциала катализатора.

Подобные измерения обнаружили большую разницу между никелем, с одной стороны, и платиной и палладием, с другой.

Легче всего снимается водород с поверхности никелевого катализатора, труднее всего с поверхности платины. Палладий

занимает особое место, так как в течение длительного времени поверхностный водород возобновляется за счет глубинного. Основное различие обнаруживается в скоростях активации (атомизации водорода). На никеле атомизация водорода протекает во много раз медленнее, чем на платине и палладии, и, что самое важное, значительно медленнее, чем снятие его с поверхности. В результате этого на никелевом катализаторе скорость гидрирования чаще всего лимитируется скоростью атомизации водорода. Соотношение скоростей снятия атомарного водорода существенно зависит от среды и природы непредельного соединения.

Скорость атомизации водорода и насыщения поверхности водородом резко уменьшается с ростом концентрации щелочи. В кислых растворах скорость адсорбции водорода до известного предела, наоборот, растет.

Скорость снятия водорода с поверхности в атмосфере азота также зависит от среды, но в значительно меньшей степени. Здесь проявляется та особенность, что некоторые соединения, например хинон, нитросоединения, производные ацетилена, способны быстро и почти полностью снимать водород с поверхности, тогда как другие, например циклогексен, снимают лишь часть водорода. Для первых количество снятого водорода мало зависит от среды, для вторых наблюдается существенная разница. Труднее всего снимается водород в щелочной среде. Вследствие этого при гидрировании одних соединений растворитель и pH раствора оказывают существенное влияние на скорость гидрирования, а при гидрировании других влияние это второстепенно.

Подбор растворителя и катализатора чрезвычайно облегчается при условии измерения потенциала катализатора во время реакции. Значительное отклонение потенциала от обратимого водородного в анодную область свидетельствует о недостатке водорода на поверхности, требует увеличения скорости активации водорода, укрепления энергии связи его с поверхностью или увеличения коэффициента распределения непредельного соединения в пользу растворителя.

В данной связи для соединений, хорошо адсорбирующихся на поверхности и быстро снимающихся с нее водород, пространственные затруднения могут положительно сказаться на скорости реакции гидрирования.

Так, например, при гидрировании ароматических нитросоединений на скелетном никеле заместители, уменьшающие адсорбцию нитросоединения, увеличивают скорость реакции, а заместители, увеличивающие адсорбцию, уменьшают скорость. На платиновой черни наблюдается обратная закономерность.

160

При гидрировании изомерных нитроанилинов на никеле они располагаются в следующий ряд по убывающей скорости: $Ni: O > p > m$, а на платине ряд обращается: $Pt: m > p > O$.

При гидрировании подобного типа соединений в водно-спиртовых растворах на никеле скорость растет с увеличением концентрации спирта, а на платине — с уменьшением концентрации спирта.

Естественно, что селективность гидрирования также может зависеть от природы растворителя. В частности, при гидрировании производных ацетилена селективность часто растет в щелочной среде вследствие недостатка водорода.

Введение в раствор солей может существенно повлиять на селективность и скорость процесса гидрирования благодаря преимущественной адсорбции на поверхности металлического контакта отрицательно заряженных ионов.

Так, например, при растворении в водно-спиртовых смесях КВч скорость гидрирования циклогексена быстро падает, а скорость и селективность гидрирования окиси мезитила при определенных концентрациях может возрасти.

В известных случаях, меняя состав и pH растворителя, можно добиться почти полной селективности процесса.

Естественно, что энергия активации гидрирования, зависящая от лимитирующей стадии и степени заполнения поверхности катализатора молекулами реагирующих веществ, также зависит от природы растворителя.

В связи с вышесказанным при подборе катализаторов гидрогенизации в жидкой фазе наряду с параметрами решетки катализатора, степенью заполнения *d*-оболочки и радиусом атомов катализатора, необходимо считаться с природой растворителя и его pH.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. Николаев

(Московский институт инженеров железнодорожного транспорта
им. Н. В. Сталина)

Биологические катализаторы способны легко осуществлять такие реакции, реализация которых в производственных условиях представляет большие трудности и сопряжена с применением высоких температур и давлений. Это обстоятельство связано с огромной активностью и избирательностью ферментных систем, функционирующих в условиях, при которых большинство технических катализаторов оказывается практически неактивным.

Опыт показал, что активные группы большого и важного класса ферментов представляют собой комплексные соединения металлов.

Поэтому исследование каталитической активности комплексных соединений и, в частности, выяснение зависимости, существующей между активностью и химической природой адден-тов, может дать материал, ценный и в практическом и теоретическом отношении.

Нами были исследованы комплексные соединения меди и ряда других переходных металлов с точки зрения их каталитической активности в реакциях разложения перекиси водорода, окисления полифенолов, окисления аскорбиновой кислоты, цистина, бензальдегида и т. п.

Некоторые из этих соединений оказались настолько активными, что их активность почти в миллион раз превышала активность простого иона.

Комплексы, обладающие таким уровнем активности, можно уже рассматривать как модели активных групп биокатализаторов.

Наиболее характерными общими признаками комплексов, ускоряющих разложение перекиси водорода, следует считать: наличие четырех ковалентно связанных атомов азота в коорди-

национной сфере иона меди; образование хелатов дуодентатного типа, особенно содержащих группы типа триметилендиамина.

Важно отметить, что наиболее активные из числа нескольких сотен изученных комплексов обладали и наименьшей стойкостью по отношению к действию перекиси водорода. Доказано, что реакция разложения в этом случае не является цепной, а идет через лабильные промежуточные продукты, приводящие к возникновению переходного состояния с высокой энтропией.

При окислении полифенолов каталитической активностью обладают, как было показано в нашей лаборатории Р. Д. Корпусовой, комплексные соединения меди с пиридином, никотином и аминспиртами. В этом случае наблюдается ускорение реакций как за счет энтропийного фактора, так и за счет снижения энергии активации в зависимости от природы адденда.

При окислении аскорбиновой кислоты заметную активность обнаружил комплекс медь-гистидин.

Все активные комплексы имеют планарную структуру и характеризуются координационным числом четыре. Пятое и шестое места в координационной сфере представляют собой реакционное пространство комплекса.

Исследован вопрос о возможности дальнейшего повышения активности комплексов путем их адсорбции на соответствующих носителях.

Установлено, что комплексы, активность которых обусловлена энтропийным фактором, активируются с трудом. Удалось повысить активность медногистидинового комплекса при адсорбции на инсулине.

При активации за счет снижения энергии ее происходит энергетический обмен с носителем. Есть основания полагать, что в этом случае необходимо наличие в носителе зон проводимости.

Эксперименты, проведенные с твердыми комплексными соединениями, обладающими полупроводниковыми свойствами, подтверждают эти соображения.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ

И. А. Шинаков

(Институт физической химии АН СССР, Москва)

Распространенное в настоящее время мнение, что золото не окисляется при непосредственном взаимодействии с кислородом, является не совсем правильным. Электронографические исследования поверхности золота привели к ясному представлению о том, что на ней в зависимости от температуры обработки в кислороде (100—900°) возникают весьма разнообразные кристаллические продукты окисления. В продукте, полученном при 500°, был обнаружен молекулярный ион кислорода. Структуру другого такого продукта удалось расшифровать полностью, причем не только было подтверждено наличие такого иона в структуре, но одновременно и установлено, что этот ион ориентирован своей большой осью нормально к поверхности металла. Отсюда следует, что именно этой ориентировкой иона, которая возникла на более ранней ступени окисления, и обусловлен характер наблюдающейся на опыте текстуры. Поверхность золота, окислявшаяся при 200°, дает одномерную дифракцию, как и намазанные слои графита или жирных кислот. Период вдоль оси текстуры в этом случае оказывается очень близким к периоду вдоль оси третьего порядка в кубической решетке твердого кислорода. Это также подтверждает выдающуюся роль молекулярного иона кислорода и его ориентировки в дальнейшем формировании структур перекисей.

Во многих отношениях сходно с золотом ведет себя и платина. Например, платиновые объекты, нагревавшиеся в кисло-

роде при 300°, также дают одномерную дифракцию, как и у золота при 200°.

Чрезвычайно интересными оказались результаты оптических (по методу Друде-Тронстада) исследований поверхности металлов. В. В. Андреевой удалось накопить значительный материал о толщинах поверхностных окисных (и перекисных) пленок, полученных в разных условиях. В частности, было установлено, что эти толщины зависят от давления кислорода и времени взаимодействия. Найдено, что на золоте и платине при атмосферном давлении воздуха и при комнатной температуре образуются «окисные» пленки толщиной порядка 30 Å и что в вакууме они полностью улетучиваются. Несомненно, что кислород в этих пленках также находится в виде молекулярного иона и притом ориентированного указанным выше образом. Аналогичные летучие пленки существуют поверх настоящих окисных пленок и на благородных металлах, а также на германии. На основе этих фактов может быть создано общее представление о механизме окисления металлов, согласно которому не кислород растворяется в металле, а металл растворяется в кислородной пленке, строение которой предопределяет и ориентировку будущих кристаллов окисей.

В дополнение к этим исследованиям пришлось подвергнуть пересмотру и существующие сведения о структурах окисей платины, содержащие значительные противоречия.

Для структуры PtO не удалось получить новых сведений в дополнение к тем, что были получены Паулингом ранее на основании дебаграммы с диффузными линиями. Наличие в структуре атомарного иона кислорода, расположенного по углам квадрата вокруг иона платины, с расстоянием Pt—O = 2,02 Å надо считать вероятным.

В структуре Pt₂O₄, которая была определена Галлоном, также был найден атомарный ион кислорода и расстояние Pt—O = 2,69 Å. Нами по методу радиального распределения найдено, что в действительности в этой структуре содержится молекулярный ион кислорода с расстоянием O—O = 1,35 Å. Действительный состав этой перекиси Pt₂O₆. Пространственная группа O_h или O_h. Параметр структуры $x = 0,19$. Рентгеновская плотность 9,8. Расстояния Pt—O два: 2,56 и 2,98.

В структуре PtO₂ Буш и Галлон нашли константы гексагональной решетки $a = 3,08$ и $c = 4,18$ Å. Структура состоит из прямых цепей (Pt—O—O)_n, расположенных вдоль оси с. Параметр структуры 0,35, что дает расстояние O—O = 1,25 и Pt—O = 1,47. По нашим независимым полученным данным, константы равны $a = 3,10$ и $c = 4,80$ Å; расстояние Pt—O = 1,9 определено непосредственно по кривой радиального распределения. Существенной особенностью решетки PtO₂ является ее

способность обнаружить на дифракционных картинах только *hko*-отражения; несмотря на совершенную дезориентировку кристаллов, Буш и Галлонн считают это следствием беспорядка в упаковке цепей и подтверждают это вычислением функции распределения. Нам представляется более простым и естественным объяснять эту способность известным беспорядком в расположении платиниксигородных слоев, которые в свою очередь являются достаточно совершенными и могут иметь достаточно большие размеры.

ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА И ЭТИЛЕНА С СЕРЕБРОМ

Л. Б. Гороховатский

(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР,
Киев)

Для понимания механизма элементарного акта при хемосорбции, гетерогенном катализе и других химических процессах необходимо иметь возможно более полные сведения о состоянии хемосорбированных молекул. Такие данные можно получить при помощи физических методов исследования.

Применяя метод вибрирующего конденсатора, мы измерили изменение работы выхода (или контактной разности потенциалов) при адсорбции кислорода и этилена на поверхности серебряного катализатора. Найдено, что хемосорбция кислорода уменьшает контактную разность потенциалов, т. е. увеличивает работу выхода серебра. Следовательно, хемосорбированный кислород оттягивает от серебра электроны, отрицательно поляризуясь или ионизируясь. Добавка к воздуху этилена или замена воздуха этиленом при комнатной и более высоких температурах (до 260°) приводит к резкому увеличению контактной разности потенциалов. Измерением контактной разности потенциалов между золотом и серебром, золотом и никелем, никелем и серебром в атмосфере воздуха, этилена и этилен-воздушной смеси установлено, что этот эффект обусловлен уменьшением работы выхода электронов из серебра вследствие образования положительно поляризованных молекул этилена. Обнаружено, что в присутствии кислорода этилен значительно снижает работу выхода серебра, слабее уменьшает ее при адсорбции на никеле и совсем не изменяет или изменяет очень мало работу выхода золота. Следует подчеркнуть, что в присутствии кислорода степень электронного взаимодействия этилена с указанными металлами существенно изменяется.

Приведенные в настоящем сообщении данные об электронном взаимодействии адсорбированных кислорода и этилена с серебром получены нами впервые и в литературе не описаны.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИОННЫЙ ОБМЕН И КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ НА ОКИСЛЕННОМ УГЛЕ

Д. Н. Стражеско

(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР,
Киев)

Проблема зависимости сорбционных свойств твердых погло-
тителей от химической природы их поверхности уже в течение
нескольких десятилетий привлекает большое внимание иссле-
дователей. Весьма подробно изучался в этом отношении и та-
кой важнейший пористый адсорбент, как активный уголь, две
основных модификации которого — обычный, активированный
при высокой температуре уголь и так называемый окисленный
уголь Дубинина-Кройта, как известно, резко отличаются по
своему адсорбционному поведению, особенно в отношении ра-
створенных сильных электролитов. Для объяснения характер-
ной способности окисленного угля избирательно поглощать из
растворов катионы электролитов в литературе были выдвину-
ты две точки зрения — химическая и электрохимическая. По
мнению большинства авторов, сорбция катионов окисленным
углем осуществляется так же, как и в случае органических
ионообменных смол, за счет имеющихся на его поверхности
более или менее кислых функциональных групп — карбоксиль-
ных, фенольных и т. п., количество которых и их способность
к диссоциации и определяют обменную емкость угля в отно-
шении катионов (при данном значении pH раствора).
С другой стороны, согласно электрохимическим представле-
ниям А. Н. Фрумкина переход от адсорбции анионов к преиму-
щественному поглощению катионов при окислении угля обус-
ловлен сильным — на 1 σ и более — смещением точки нулевого
заряда угля вследствие образования на его поверхности ди-
польного скачка потенциала $C^+ - O^-$. Приводятся полученные
рядом независимых методов новые данные, свидетельствующие
о важном значении электрохимического фактора в механизме
сорбции катионов окисленным углем.

Путем прямых радиометрических измерений нами впервые
экспериментально установлено, что в отсутствие вторичных

процессов поглощение катионов солей окисленным углем дей-
ствительно носит характер обратимого и эквивалентного ион-
ного обмена. Одновременно при исследовании адсорбции солей
из смешанных водноорганических сред обнаружено, что отдель-
ные органические растворители совершенно по-разному влияют
на величины сорбции катионов окисленным углем. Оказалось,
например, что при добавлении к воде изопропилового спирта
или ацетона обменная емкость угля в отношении ионов R^+b^+
значительно повышается; напротив, добавки фенола оказывали
на нее прямо противоположное действие, а в смесях диокси-
вода величина адсорбции катионов рубидия углем практически
не зависела от состава жидкой фазы. Этот любопытный факт
вряд ли может быть понят с точки зрения чисто химических
представлений о механизме рассматриваемого явления; он на-
ходит себе, однако, достаточно убедительное истолкование,
если в согласии с электрохимической теорией А. Н. Фрумкина
допустить, что в результате ориентированной адсорбции моле-
кул органических веществ у поверхности окисленного угля воз-
никает дополнительный скачок потенциала, сдвигающий точку
нулевого заряда угля в соответствующую сторону.

Существенную роль электрохимического фактора подтверж-
дают результаты другой серии наших опытов, в которых при
рода катионообменных групп на поверхности окисленного угля
изучалась при помощи прямого химического и потенциометри-
ческого методов. Эти опыты показали, что, хотя основная часть
(85—90%) обменной емкости окисленного угля и обусловлена
вполне определенными функциональными группами (карбо-
кислыми, фенольными), у его поверхности имеются также
относительно гораздо более свободные и потому очень обменно-
способные ионы водорода, образующие, по-видимому, наруж-
ную обкладку диффузного двойного электрического слоя угля.

Наличие таких сравнительно слабо связанных с поверх-
ностью ионов водорода подтверждается и результатами прове-
денных нами исследований катализа инверсии сахарозы и гид-
ролиза уксусноэтилового эфира в присутствии окисленного
угля, которые показали, что данный сорбент является эффек-
тивным гетерогенным катализатором реакций кислотного типа,
по своей активности приближающимся к сульфокатионитам
СБС-1 и КУ-2, в то же время каталитическое действие обыч-
ного, неокисленного, активного угля, а также карбоксильной
катионообменной смолы КБ-4, обладавшей примерно в 10 раз
большей обменной емкостью, чем окисленный уголь, оказалось
ничтожно малым. Практическое совпадение величин энергии
активации реакции инверсии сахарозы (либо соответственно
гидролиза эфира) в опытах с гомогенным катализатором —
соляной кислотой, псевдогетерогенными сульфосмолами

и истинно гетерогенным катализатором — окисленным углем — тоже указывает на то, что процесс во всех трех случаях протекает по одинаковому механизму и, очевидно, ускоряется свободными протонами.

Таким образом, целый ряд интересных сорбционных и каталитических эффектов, наблюдаемых в кислых средах, по всей видимости, зависит от наличия у поверхности окисленного угля относительно свободных ионов водорода, образующих, по А. Н. Фрумкину, внешнюю обкладку его двойного электрического слоя. Вместе с тем способность окисленного угля хорошо сорбировать щелочи, его высокая гидрофильность и некоторые другие важные свойства, несомненно, в основном обусловлены разного рода кислыми функциональными группами, покрывающими поверхность этого сорбента. Отсюда следует, что нет никаких оснований для противопоставления химической и электрохимической точек зрения при рассмотрении сорбционного поведения окисленного угля, поскольку указанные концепции по существу относятся к различным группам изучаемых явлений.

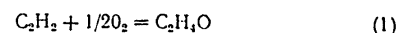
В работе принимали участие З. Д. Скрипник, И. А. Тарковская, Л. Л. Червяцова и Г. Ф. Янковская.

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ СЕРЕБРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА

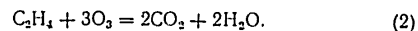
А. И. Курпленко, П. В. Кулькова

(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Образование окиси этилена по уравнению



сопровождается нежелательной реакцией



Исследовано влияние соединений серы на каталитическую активность серебра и селективность его действия в отношении реакции (1). Использование серы, меченной радиоактивным изотопом S^{35} , дало возможность определения весьма малых количеств серы и наблюдения миграции ее по катализатору.

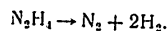
Исследовано действие серы на каталитические свойства серебра в условиях равномерного распределения серы по поверхности катализатора. При отношении числа атомов добавленной серы к числу атомов серебра на поверхности порядка 10^{-3} активность катализатора выше, чем активность серебра без добавок серы. Дальнейшее увеличение содержания серы в серебре снижает активность катализатора. При отношениях атомов добавленной серы к атомам серебра на поверхности около 0,2 катализатор практически утрачивает активность.

Подобно этому, с увеличением концентрации серы на поверхности серебра селективность вначале возрастает, достигает наибольшего значения при отношении числа атомов серы к атомам серебра на поверхности порядка 10^{-2} и затем снижается до величины селективности серебра без добавок серы.

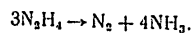
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАЗИНА

О. В. Крылов, В. М. Фролов, Е. А. Фокина,
Ю. И. Руфов
(Институт химической физики АП СССР, Москва)

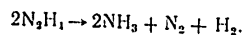
Разложение гидразина представляет собой пример низкотемпературной каталитической реакции, направление которой специфично для различных классов катализаторов. На щелочных катализаторах (СаО и др.) гидразин разлагается с образованием азота и водорода



На некоторых полупроводниковых катализаторах (Ge, Ga, As, Ga₂Se₃), а также на некоторых металлах (Te, Pt) при разложении гидразина образуется аммиак и азот



На некоторых других полупроводниках (V₂O₅, Ga₂Te₃ и др.), а также на кислотных катализаторах в той или иной степени представлены обе эти реакции. Разложение может протекать, например, по уравнению



Направление разложения гидразина настолько специфично, что может служить своеобразным индикатором типа адсорбционно-каталитического действия поверхности. Так, на чистом железном катализаторе синтеза аммиака образуется аммиак и азот, а при введении щелочных добавок появляются значительные количества водорода.

Различные направления разложения гидразина на металлах и полупроводниках при низких температурах объясняются

предположением о существовании плоских (возможно, и объемных) цепей и радикалов NH₂ и N₂H₃ и их различной реакционной способности. Эти поверхностные образования, по-видимому, как показывают измерения работы выхода на полупроводниках при адсорбции гидразина, заряжены или сильно поляризованы.

**ОБ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ
НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ
И ИХ ХИМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ
В АДсорбЦИОННОМ СЛОЕ
НА ОКИСНО-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

В. Э. Вассерберг, А. А. Баладин, М. П. Максимова,
Т. В. Георгиевская

(Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Ряд окисно-алюминиевых катализаторов различного генезиса был подвергнут комплексному исследованию при помощи:

1) высоковакуумной адсорбционной методики (определение величины удельной поверхности, характера распределения пор по радиусам, изотерм адсорбции различных спиртов при 25°);
2) методики исследования кинетики реакции в монослое (определение активности единичного активного центра, истинной энергии активации элементарного акта, характера кривой распределения активных центров);

3) кинетически гравиметрической методики (определение величины адсорбции и характера работающего адсорбционного центра в условиях реакции при одновременном измерении кинетики реакции);

4) обычной проточной каталитической методики при давлении 1 атм (измерение кажущейся энергии активации, общей и удельной каталитической активности, производительности катализатора и пр.).

На исследованных Al_2O_3 -катализаторах, а также на TiO_2 , MgO и ZnO , молекулы спиртов различного строения от C_1 до C_4 ориентированы в адсорбционном слое при 25° частично перпендикулярно к поверхности катализатора (адсорбция за CN -ОН-группу), частично параллельно поверхности, причем доля плоскоориентированных молекул зависит как от структуры спирта, так и от природы катализатора. Поэтому усредненная, так называемая «эффективная величина удельной площади» может изменяться в широких пределах как на данном ка-

тализаторе для различных спиртов от CH_3OH до $(CH_3)_3COH$ (например, от 24,2 до 50,5 $\text{\AA}^2$), так и для одного и того же спирта (например, изопропилового) на различных катализаторах — от 36,3 до 59 $\text{\AA}^2$.

При высоких температурах (150°) в соответствии с требованиями мультиплетной теории относительные (по сравнению с CH_3OH) количества адсорбированных высших спиртов возрастают, т. е. доля «плоско» адсорбированных молекул уменьшается и они ориентируются только реагирующими группами к поверхности катализатора. Плоская ориентация при адсорбции характерна для низкотемпературных ферментативных каталитических реакций и является одним из факторов, обуславливающих их высокую специфичность.

Из измерений адсорбции в условиях реакции дегидратации (давлении 1 атм, температуры 200—360°) найдено, что адсорбционно, а тем более и каталитически активной является не вся, а 25—50% поверхности, причем значительная ее часть блокирована продуктом реакции — водой — и не принимает участия в проведении реакции. Доля адсорбционно-неактивной поверхности, так же как и относительное число «бесполезных» для катализа центров, блокированных продуктами реакции, зависят от способа приготовления и характера протравливания Al_2O_3 -катализатора. Это может явиться одной из причин часто наблюдаемого несоответствия между величинами удельной поверхности катализаторов и их относительной каталитической активности. Так, на некоторых из исследованных катализаторов при почти одинаковой величине удельной поверхности (т. е. при почти полном совпадении изотерм адсорбции CH_3OH при 25°) величины адсорбции метанола при высоких температурах различались почти в 2 раза.

Измерения величины энергии активации E реакции дегидратации различных спиртов от C_2 до C_4 в адсорбированных мономолекулярных слоях на Al_2O_3 -катализаторах различного генезиса показали, что наблюдается значительное (и притом неодинаковое для различных спиртов) изменение величины E , т. е. что последняя зависит не только от структуры спирта, но и от характера катализатора. Между величинами энергии активации в адсорбированном слое и в обычных условиях нет прямого соответствия, из чего можно сделать вывод, что течение каталитического процесса в обычных условиях определяется не только числом активных центров на поверхности катализатора и скоростью элементарного акта реакции на активном центре, но и легкостью регенерации единичного активного центра и способностью его к проведению повторных циклов реакции.

Отмечено, что в адсорбированном мономолекулярном слое в ряде случаев спирты, имеющие низкую энергию активации

реакции дегидратации, т. е. характеризующиеся, казалось бы, меньшей устойчивостью промежуточного комплекса в направлении координаты реакции, разлагаются при температурах более высоких, чем спирты с большими значениями энергии активации.

Показано, что характер распределения активных центров на поверхности катализатора зависит от условий генезиса и может быть исследован методом прогрессивной блокировки поверхности катализатора инертными веществами при проведении реакции в монослое.

РОЛЬ КИСЛОРОДА КОНТАКТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ

И. А. Стукановская

(Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)

Каталитический окислительный процесс обычно рассматривается как процесс, происходящий с участием кислорода твердого контакта с последующим пополнением его кислородом из газовой фазы.

Проверка правильности схемы попеременного восстановления — окисления — принципиально возможна при помощи применения метода меченых атомов.

Нами изучался механизм каталитического окисления нафталина во фталевый ангидрид на пятиокиси ванадия. Окисление нафталина проводилось при 340—390°; исходная концентрация нафталино-воздушной смеси $S = 1:36$, длительность катализа 30—50 час., степень превращения составляла 10—20%. При таких условиях ведения процесса изотопный состав контакта должен был измениться полностью, если бы кислород контакта принимал участие в каталитическом процессе. Измерение же изотопного состава воды показало полную сходимость изотопного состава исходных образцов V_2O_5 с образцами, длительно участвовавшими в катализе.

Полученные данные подтверждают предположение, что окисный ванадиевый катализатор, как и SiO_2 , MnO_2 , BaO , не является донором кислорода в процессе каталитического окисления нафталина.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОТОКЕ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Г. М. Папченко

(Московский нефтяной институт им. М. И. Губкина)

Наиболее прогрессивными методами оформления химических процессов в технике являются процессы, осуществляемые в потоке или противотоке. Реакция термического и каталитического крекинга, каталитического алкилирования, изомеризации, полимеризации, синтеза аммиака, метанола и другие реакции в технике осуществляются в потоке. Из физико-химических процессов, осуществляемых в потоке, можно назвать процессы адсорбции, абсорбции, экстракции, хроматографии и др. Поэтому и лабораторные опыты по изучению кинетики многих важных технических реакций и физико-химических процессов осуществляются в потоке.

Разработано строгое решение задачи о распределении концентраций вдоль реакционного устройства для химических и физико-химических процессов методами гидродинамики с учетом конкретных уравнений скоростей процессов. Эти общие методы позволили разработать способы расчета кинетики как стационарных, так и нестационарных процессов, протекающих в потоке. В случае химических реакций из полученных общих уравнений, как следствие, легко было получить уравнения, пригодные для расчета основных констант любого типа реакций (необратимых, обратимых, последовательных, параллельных, цепных, как гетерогенных, так и гомогенных), протекающих в потоке. Полученные общие кинетические уравнения гетерогенных реакций в потоке дали возможность получить кинетические уравнения реакции каталитического крекинга как индивидуальных углеводородов (*n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана, циклогексана, метилциклогексана, кумола, цетана, декалина), так и нефтяных фракций, находящиеся в хорошем согласии с опытом. Исследование полимеризации изобутилена на алюмосиликат-

ных катализаторах позволило дать уравнения кинетики этого процесса и показать его согласие с опытом.

Исследование реакций алкилирования бензола пропиленом в присутствии алюмосиликатных катализаторов позволило также получить уравнения кинетики образования изопропилбензола и диизопропилбензола.

На основании исследования скорости отложения кокса на алюмосиликатных катализаторах были установлены области протекания этого процесса и предложена полимолекулярная теория отложения кокса, что дало возможность получить общие уравнения кинетики этого процесса.

Процесс выжигания кокса для регенерации катализаторов является нестационарным процессом. Его исследование показало, что он протекает стадийно, сначала образуются поверхностные окислы, которые в следующей стадии процесса разлагаются с образованием окиси и двуокиси углерода. Это позволило получить кинетические уравнения регенерации катализаторов.

Полученные кинетические уравнения представляют интерес, с одной стороны, для установления механизма реакций, а с другой — они могут быть использованы для расчета промышленных реакционных устройств.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ВДОЛЬ СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА

О. А. Стрельцов

(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)

Большинство каталитических процессов в производственных условиях осуществляется в длинных слоях катализатора. В результате изменения температуры и концентрации компонентов реакции вдоль реактора процесс может протекать по длине слоя катализатора в разных кинетических режимах — от внешнего диффузионного к внутреннему кинетическому или наоборот. Распределение кинетических режимов по длине реактора определяется соотношением скоростей химической реакции и процессов переноса вещества в порах кусков катализатора. Выяснение этого вопроса важно для выбора рационального распределения зернения, макроструктуры, активности и общей длины слоя катализатора и для установления оптимальных условий ведения и путей управления процессом.

Возможность изменения кинетических режимов по длине реактора изучена на примере реакции синтеза аммиака на техническом железном катализаторе в широком интервале давлений, температур и скоростей потока газовой смеси в проточной и циркуляционных установках.

Подтверждено протекание процесса синтеза аммиака на катализаторе зернения более 1 мм при давлениях от 1 до 300 кг/см² и температурах выше 400° в переходных кинетических режимах. Показано, что по мере нарастания концентрации аммиака вдоль слоя катализатора диффузионное торможение реакции синтеза уменьшается. В результате этого при температурах 450—500° и прочих равных условиях кинетические режимы в реакторе изменяются по ходу газа от внешнего переходного к кинетическому.

Показана возможность повышения производительности промышленных реакторов путем загрузки их катализатором различного зернения.

К ТЕОРИИ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

И. И. Иоффе, А. Ф. Григоров

(Научно-исследовательский институт органических полупроводников и красителей им. К. Е. Ворошилова, Москва)

В ряде случаев при проведении реакций в псевдоожигенном слое катализатора имеются отличия в скоростях реакций от скоростей в слое неподвижного катализатора. Эти отличия могут выражаться как в изменении формальной кинетики процесса, так и в общем понижении скорости процесса и, наконец, в зависимости скорости процесса от дисперсного состава катализатора.

Ввиду того что линейные размеры частиц катализатора и его псевдоожигенном слое по абсолютным размерам малы, влиянием на процесс внутренней диффузии можно пренебречь. Следовательно, особенности протекания реакций в псевдоожигенном слое являются следствием или внешнеллинейного торможения, или циркуляции катализатора.

Расчеты показывают, что в связи с резким уменьшением линейной скорости газового потока в псевдоожигенном слое будет наблюдаться для катализатора средней дисперсности переход реакций во внешнеллинейную или переходную с ней области. Дальнейшее увеличение дисперсности катализатора переводит реакции обратно в кинетическую область. В промышленных реакторах переход во внешнеллинейную область может быть также следствием применения для катализаторов новых носителей, более отвечающих условиям работы в псевдоожигенном слое. Наличие внешнеллинейного торможения объясняет также такие экспериментально наблюдаемые явления, как прямую зависимость скорости реакции от дисперсности катализатора, повышение скорости процесса в так называемых «сжатых слоях», влияние на процесс плотности частиц катализатора и некоторые другие. Экспериментальные данные по кинетике окисления нафталина в псевдоожигенном слое катализатора согласуются с теоретическими представлениями.

Специфической особенностью псевдооживленного слоя является его макроеднородность и наличие «газовых пузырей». В газовых пузырях скорость реакции определяется диффузией реагентов к границам пузыря. Анализ простейших случаев работы макроеднородного псевдооживленного слоя показывает наличие взаимосвязи между эффективностью слоя катализатора и его высотой. Такая связь экспериментально установлена для реакции контактного окисления нафталина.

Влияние различных параметров псевдооживленного слоя (дисперсность и плотность частиц, высота слоя, линейная скорость газового потока) на эффективность массопередачи к частицам катализатора (сорбента) может быть оценено при помощи разработанной методики, основанной на измерениях скорости динамической адсорбции меченого газа.

Выравнивание концентраций реагентов и продуктов в псевдооживленном слое катализатора происходит по адсорбционно-десорбционному механизму. В силу этого наиболее сильно отрицательное влияние циркуляции катализатора сказывается при сильно пористых катализаторах и малых относительных скоростях движения катализатора к газовому потоку.

Вторым путем воздействия циркуляции катализатора на процесс является изменение состава и, следовательно, активности катализатора в результате взаимодействия с реакционной средой. Стационарная активность катализатора является функцией отношений скорости его циркуляции в слое и скорости взаимодействия с реагентом и продуктом.

В работе принимали участие Р. П. Румянцев, Н. Н. Семейкин, И. П. Булгакова и И. Г. Шварц.

КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

М. В. Товбин, К. Ф. Ляшев

(Киевский гос. университет им. Т. Г. Шевченко)

В последнее время было высказано предположение, что некоторые гетерогенные каталитические процессы представляют цепные реакции, протекающие на поверхности контакта. С целью экспериментальной проверки этого предположения была изучена кинетика нестационарного процесса каталитического разложения H_2O_2 на платине.

Установлено:

а) что активность свежей поверхности катализатора в течение некоторого времени возрастает по мере увеличения времени контакта,

б) что в отношении каталитического разложения H_2O_2 наиболее активна не сама платина, а образующиеся на ее поверхности окисные соединения.

Проведенные опыты показали, что процесс протекает в основном в объеме раствора, а поверхность катализатора является по существу лишь поставщиком активных частиц. Таким образом, показано, что процесс является гетерогенно-гомогенным.

КИНЕТИКА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСЕНА НА MnO

В. Х. Матюшенко, А. А. Толстополова, А. А. Баландин
(Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Прежде чем прореагировать, молекула на поверхности катализатора образует адсорбционный, а затем каталитический комплекс. Характеристика таких комплексов может пролить свет на природу катализа. А. А. Баландин предложил кинетический метод характеристики этих комплексов, который и был применен в данной работе. Кинетика каталитических реакций на окисных катализаторах описывается уравнением

$$K = (z_2 + v_3 z_3) A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - (z_2 + v_3 z_3 - 1) m,$$

которое вытекает из общего кинетического уравнения А. А. Баландина,

где K — константа скорости реакции;
 z_2 и z_3 — относительные адсорбционные коэффициенты продуктов реакции;

A_1 — объемная скорость исходного вещества в мл/мин (нмд);

m — скорость выделения продукта реакции в мл/мин (нмд);

v_3 — стехиометрический коэффициент.

Адсорбционный комплекс может быть охарактеризован при помощи относительных адсорбционных коэффициентов, которые определялись методом бинарных смесей и рассчитывались по упрощенной и точной формулам. Знание температурной зависимости относительных адсорбционных коэффициентов позволило рассчитать термодинамические функции адсорбционных комплексов: изменение свободной энергии ΔF , теплосодержания ΔH и энтропии ΔS . Каталитический комплекс характерен

184

зуется энергиями связи реагирующих атомов с атомами катализатора, которые также определялись кинетическим методом.

Катализатор — закись марганца — готовился из азотнокислого марганца осаждением содой с последующим разложением карбоната марганца в токе азота и восстановлением водородом при 400°. На приготовленной таким образом закиси марганца была изучена кинетика дегидрогенизации изопропилового спирта, циклогексанола, циклогексена и дегидратации триметилкарбинола.

При изучении кинетики дегидрогенизации изопропилового спирта опыты проводились в температурном интервале 320—390°. Газообразные продукты состояли только из водорода. Была изучена кинетика дегидрогенизации изопропилового спирта с определением относительных адсорбционных коэффициентов продуктов реакции. В таблице даны z ацетона и z водорода, рассчитанные по упрощенной формуле

$$z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1},$$

где m_0 — скорость выделения продукта реакции для спирта в мл/мин (нмд);

m — скорость выделения продукта реакции для смеси в мл/мин (нмд);

p — молярный процент спирта в смеси.

t°C	z ацетона	z водорода
360	1,23	0,32
370	1,32	0,28
380	1,44	0,24
390	1,57	0,21

Относительные адсорбционные коэффициенты ацетона с увеличением температуры увеличиваются, а водорода падают. Определена кажущаяся энергия активации 25,4 ккал/моль и истинная энергия активации 31,8 ккал/моль.

В случае дегидрогенизации циклогексанола реакция протекала при температурах 370—430°. Газообразные продукты состояли только из водорода, кажущаяся энергия активации равна 24,5 ккал/моль

185

Реакция дегидрогенизации циклогексена протекала при температурах 460—500°. Газообразные продукты реакции состояли только из водорода, отсутствие необратимого катализа над закисью марганца проверялось спектральным анализом и сульфированием жидкого катализатора.

Кажущаяся энергия активации найдена равной 32,0 ккал/моль. Опыты по дегидратации триметилкарбинола проводились в температурном интервале 330—380°. В газообразном продукте были только непредельные углеводороды. Для вычисления константы скорости реакции и истинной энергии активации определялись адсорбционные коэффициенты продуктов реакции.

На основании изученных реакций по формулам мультиплетной теории рассчитывались энергии связи реагирующих атомов с катализатором и было найдено: $Q_{\text{св}} = 18,7$ ккал, $Q_{\text{мк}} = 50,4$ ккал, $Q_{\text{ок}} = 47,9$ ккал.

Изучение подробной кинетики в случае изопропилового спирта и триметилкарбинола позволило рассчитать термодинамические функции адсорбционного вытеснения исходного вещества продуктами реакции.

t °C	Изопропиловый спирт-ацетон			Изопропиловый спирт-водород		
	ΔH кал/моль	$-\Delta F$ кал/моль	ΔS кал/моль	$-\Delta H$ кал/моль	ΔF кал/моль	$-\Delta S$ кал/моль
360	6850	2610	1,490	11 650	1420	2,06
370	6850	3760	1,960	11 650	1615	2,06
380	6850	4920	1,810	11 650	1820	2,06
390	6850	5940	1,960	11 650	2005	2,06

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД В УСЛОВИЯХ ФЛЮИДНОГО КАТАЛИЗА

М. В. Поляков, В. В. Шалл, З. З. Высоцкий

(Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)

На примере реакции превращения метанола в формальдегид в условиях флюидного катализа проверялась возможность гетерогенно-гомогенного механизма.

Наличие гомогенных стадий (катализатор — медь на носителе — пемзе) проверялось путем наблюдения пламени в гомогенной фазе и анализа продуктов реакции. Возникновение такого пламени оказалось связанным с вредным для целевого продукта превращением остатков метанола и образовавшегося в зоне катализатора формальдегида в углекислый газ и окись углерода.

Наличие гомогенных стадий в зоне контакта проверялось путем изучения зависимости выхода формальдегида от расстояния между зернами, которое варьировалось изменением скорости газового потока. Выход формальдегида и водорода в таких условиях изменяется весьма своеобразно: с увеличением скорости газового потока этот выход сначала растет, а затем падает, переходя через оптимум. Выход CO и CO₂ при этом практически не меняется, что исключает возможность объяснения падения выхода формальдегида превращением его в продукты полного окисления.

Пришлось исключить и другие объяснения, вытекающие из теории гетерогенного катализа, и ограничиться допущением, что наблюдаемый оптимум объясняется гетерогенно-гомогенным механизмом: увеличение расстояния между зернами приводит к росту интенсивности зарождающегося на поверхности катализатора селективного гомогенного образования формальдегида с последующим падением выхода этого продукта при чрезмерно больших скоростях газового потока.

КИНЕТИКА КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АРАЛКИЛЬНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Ю. А. Шляпников, В. А. Шущупов
(Научно-исследовательский институт химии при Горьковском
гос. университете им. П. И. Лобачевского)

Настоящий доклад посвящен исследованию кинетики разложения гидроперекисей изопропилбензола и его гомологов, катализированного серной кислотой.

Наиболее полно изучена кинетика разложения гидроперекиси изопропилбензола в диоксане и ледяной уксусной кислоте.

Разложение гидроперекиси изопропилбензола в ледяной уксусной кислоте при начальной концентрации $> 0,02$ мм/мл имеет автокаталитический характер. Самоускорение процесса обусловлено образованием по ходу реакции ацетона. Опыты с добавками кетонов показали, что наиболее эффективным ускорителем является ацетон, менее эффективным оказался ацетофенон и совсем индифферентным — бензофенон.

Характерно, что добавки ацетона не ускоряют кислотного разложения гидроперекиси изопропилбензола в диоксане.

Чрезвычайно сильное тормозящее действие на кислотное разложение гидроперекиси изопропилбензола в диоксане и ледяной уксусной кислоте оказывают добавки воды. Найдено, что эффективная энергия активации реакции кислотнокаталитического разложения гидроперекиси кумола равна 20,6 ккал для реакции в ледяной уксусной кислоте и 20,6 ккал — для реакции в диоксане.

На основании подробного рассмотрения цепного механизма кислотнокаталитического разложения гидроперекисей с участием ионов выведены уравнения, количественно описывающие кинетические закономерности исследуемой реакции.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ НА ПЛАТИНЕ

М. Г. Сяннко, Е. П. Харьковская
(Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва)

Исследование кинетики реакции взаимодействия водорода с кислородом проводилось проточно-циркуляционным методом на платиновых проволочках при широкой вариации соотношений парциальных давлений водорода и кислорода при давлениях от 70 до 760 мм рт. ст. и температурах от 50 до 180°.

Скорость реакции пропорциональна концентрации недостающего компонента при малых концентрациях. Однако значения константы скорости зависят от состава реакционной смеси.

Каталитические свойства платины зависят от количества сорбированного водорода и кислорода, и поэтому при широком изменении состава газа экспериментальные данные не могут быть описаны уравнениями, обычно используемыми в химической кинетике.

Область протекания процесса взаимодействия водорода с кислородом определяют критерии — величина максимального адиабатического разогрева газа в безразмерной форме и отношение коэффициента массопередачи к константе скорости реакции.

Путем каталитического гидрирования кислорода можно получить весьма чистые от примесей кислорода азот, инертные газы и водород. При очистке газов целесообразно осуществлять процесс взаимодействия водорода с кислородом в области внешней диффузии. Это позволяет проводить процесс удаления кислорода при низкой температуре входящего газа (30—40°) и высокой объемной скорости (10 000⁻¹).

ПРИМЕНЕНИЕ «ЗАКАЛКИ» К ИССЛЕДОВАНИЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

П. М. Стадник
(Ужгородский гос. университет)

Применение метода «закалки» к изучению каталитических окислительных реакций позволило освободить катализатор от влияния инородных твердых поверхностей — стенок аппаратуры.

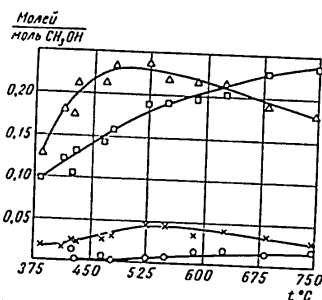


Рис. 1. Окисление метанола с «закалкой»
Обозначения: □, Δ, ○, × — выходы CH_2O , CO и H_2 в молях на моль введенного в реакцию метанола

Изучение окисления метанола на серебряном и медном катализаторах показало, что процесс не претерпевает искажений даже при высоких рабочих температурах катализатора. Данные по окислению метанола на медном катализаторе, полученные М. И. Головеем в нашей лаборатории, приведены на рис. 1 (с «закалкой») и на рис. 2 (без «закалки»).

При окислении NH_3 на платиновом контакте выходы окислов азота в условиях «закалки» существенно повышаются. Повышение выходов продуктов наблюдается и при окислении этанола на серебряном катализаторе.

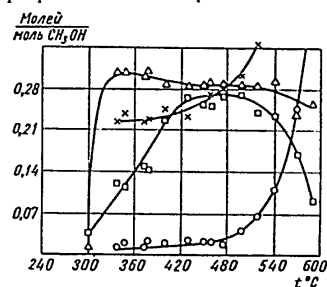


Рис. 2. Опыты без «закалки»
Обозначения те же, что на рис. 1

Процесс образования окиси этилена не претерпевает никаких искажений в условиях «закалки». Выходы окиси этилена при «закалке» повышаются по сравнению с опытами без «закалки».

В зависимости от типа окислительного процесса «закалка» может проявляться по-разному. При высокотемпературных реакциях на «закалочной» поверхности из радикалов формируются новые молекулы продуктов. Растворение в «закалочной» воде предохраняет продукты реакции от дальнейшего их химического превращения.

РОЛЬ АДсорбции ПРИ ГИДРИРОВАНИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Патрикеев, М. Л. Хидекель, А. А. Баладин
(Институт физической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Несмотря на большое практическое значение жидкофазного гидрирования, в целом ряде простых вопросов нет ясного представления о его механизме. Особенно это касается концентрации веществ на поверхности, а в случае последовательного гидрирования часто без достаточных оснований делаются выводы о влиянии адсорбции на предпочтительность или последовательность гидрирования.

Для исследования этого вопроса был использован сконструированный нами прибор.

Гидрирование происходит в сосуде, состоящем из трех отделений емкостью 100 мл, соединенных в нижней части серповидным краном, позволяющим соединить боковые сосуды с центральным или выводить растворы из них. В среднее отделение впаивается пористая пластинка, а верхняя часть закрывается припаянной пробкой с четырехходовым краном серповидной формы. Прибор термостатирован.

При помощи циркуляционного насоса через пористый фильтр происходит барботирование водорода, вследствие чего процесс гидрирования в жидкой фазе протекает в кипящем слое катализатора.

Специальными опытами показано, что гидрирование происходит в кинетической области. Благодаря такому устройству (поворотом крана) нам удается за 5—6 сек. вывести жидкую фазу из сосуда для гидрирования и далее (в зависимости от задачи), либо, вводя чистый растворитель, провести гидрирование адсорбированных на катализаторе веществ, либо провести контрольный анализ состава смеси и, воспользовавшись какими-нибудь специфическими реакциями для гидрируемых веществ, определить их соотношение и количество на катализаторе.

192

Для контроля за адсорбцией использован метод определения потенциала, разработанный ранее Д. В. Сокольским.

Таким образом, при анализе веществ по «исчерпывающему гидрированию» мы смогли контролировать изменение потенциала и вносить поправки на поглощение водорода катализатором. В качестве объекта сперва были взяты маленновая и фумаровая кислоты, легко определяющиеся полярографически.

Найдено, что время установления равновесия адсорбции совпадает с установлением потенциала. Чистая маленновая кислота в 96% спирте адсорбируется лучше чистой фумаровой и гидрируется с большей скоростью, что согласуется с мультиплетной теорией. Показано, что в смеси кислот из 96% спирта на скелетном никеле фумаровая кислота адсорбируется лучше маленновой, но гидрируется с меньшей скоростью, а янтарная кислота не производит вытесняющего действия на маленную и фумаровую кислоты.

На основании опытов по взаимному вытеснению маленновой и фумаровой кислот выяснилось, что наряду с участками поверхности катализаторов, адсорбирующих обе кислоты, есть участки, адсорбирующие только фумаровую или только маленную кислоты.

Адсорбция тиофена уменьшает адсорбцию и гидрогенизацию маленновой кислоты, снижает адсорбцию фумаровой кислоты, незначительно понижает потенциал катализатора. Однако качественный параллелизм между величиной адсорбции и потенциалом всегда имеется.

Циклопентадиен гидрируется при более низком потенциале, чем циклопентен, причем при гидрировании циклопентадиена происходит резкое повышение потенциала в момент окончания гидрирования циклопентадиена до циклопентана.

Интересно, что величина адсорбции циклопентена больше, величина адсорбции циклопентадиена и меньше при адсорбции из смеси.

Исследованные образцы скелетных катализаторов значительно отличаются по своей адсорбционной способности и особенно по адсорбции смесей. Интересно отметить выявление «индуцированного донасыщения», заключающегося в том, что в присутствии некоторых веществ никель быстрее поглощает водород до обратимого водородного потенциала.

Все полученные данные согласуются с мультиплетной теорией А. А. Баладина.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3

А. М. Рубинштейн

(Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Al_2O_3-NiO , $Al_2O_3-Fe_2O_3$ и $Al_2O_3-ZrO_2$ — катализаторы с различным соотношением компонентов, термически обработанные при 400, 600 и 750°, приготовлены совместным осаждением NH_4OH из смесей растворов нитратов. Активность и избирательность действия катализаторов оценивались по разложению изопропанола при 230—290°. Константы скоростей реакций рассчитаны по уравнению $K = \frac{Nm}{M - m/2}$, удельная активность в моль/м²·мин. — в форме $A_{уд} = K/S$, где S — величина уд. поверхности. Общий объем V и диаметры d пор, а также S определены по изотермам адсорбции паров бензола при 20°, измеренным на весах Мак-Бена.

Рентгеновский фазовый анализ проводился до и после каталитических опытов по порошковому методу в камерах ПРК и в ряде случаев в камерах-монокроматорах КМСП. Образование твердых растворов доказано расчетом параметров решеток соответствующих фаз.

Магнитная восприимчивость смешанных катализаторов определена по методу Фарадея, а Al_2O_3 — по Гун. Измерения проводились при различных температурах до и после каталитических опытов.

У Al_2O_3-NiO -катализаторов обнаружен оптимум $A_{уд}$ по составу при 5—15 мол. % NiO , при котором $A_{уд} > A_{уд} Al_2O_3$. Катализаторы с $NiO < 50$ мол. % только дегидрируют спирт, а при $NiO > 50$ мол. % идет и дегидрогенизация, начало которой соответствует появлению в катализаторах фазы свободной NiO . При всех температурах прокаливания катализаторы с $NiO < 50$ мол. % однофазны и представляют твердые растворы NiO в $\gamma-Al_2O_3$, вплоть до $NiAl_2O_4$; постоянная решетка этой фазы меняется с содержанием NiO от 7,89 (Al_2O_3) до 8,06 Å

($NiAl_2O_4$). Образование шпиннели при низких температурах, видимо, является результатом межмолекулярной дегидратации гидроокисей Al и Ni . Наблюдали оптимум дегидрирующей активности шпиннельной фазы при $a = 7,91-7,95$ Å.

Исследование магнитных свойств этих катализаторов показало, что закон Кюри — Вейса охватывает весь интервал концентраций NiO с положительными значениями константы Вейса Δ . Магнитные моменты Ni меняются от 2,8 до 3,4 μ_B , — что указывает на присутствие в катализаторах с $\mu > 2,8$ ионов Ni^{++} . Валентная индукция в нашем случае совместно осажденных катализаторов имеется в более широком интервале концентраций, чем у пропиточных (Селвуд).

Фазовый анализ $Al_2O_3-Fe_2O_3$ -катализаторов показал, что они содержат фазы: 1) $\gamma-Al_2O_3$, в которой растворено до 8 мол. % Fe_2O_3 , и 2) $\alpha-Fe_2O_3$ с растворенной в ней Al_2O_3 (до 25 мол. %). Как общая, так и удельная активность (дегидратация) этих катализаторов ниже, чем у чистой Al_2O_3 , даже при 30—40 мол. % Fe_2O_3 , когда на кривых $A_{уд}$ — состав имеется максимум. 1-я фаза только дегидрирует спирт, а на 2-й фазе идут как дегидратация, так и дегидрогенизация с сильным преобладанием первой из этих реакций. Ход изменения $A'_{уд}$ дегидрогенизации с составом — нетипичный: изменение $A'_{уд}$ симбатно с ходом изменения парамагнитной восприимчивости твердого раствора 2 с составом. Работавшие катализаторы ферромагнитны, причем в наибольшей степени — прокаленные при 400°, но значительно менее активны, чем прокаленные при 600 и 750°. Связь между ферромагнетизмом и $A'_{уд}$ дегидрогенизации не обнаружена. Возрастание ферромагнетизма в процессе работы катализаторов — результат частичного восстановления Fe_2O_3 с образованием Fe_3O_4 , подтвержденного фазовым анализом.

$Al_2O_3-ZrO_2$ -катализаторы характеризуются большими S (400 м²/г у прокаленных при 400°) и значительной термостабильностью в результате взаимного защитного действия компонентов при спекании. Образование твердых растворов компонентами не обнаружено. Рентгенографически установлено, что Al_2O_3 стабилизирует тетрагональную модификацию ZrO_2 и повышает температуру ее превращения в моноклинную. Бинарные катализаторы, как и сама Al_2O_3 , активны уже при 230° и только дегидрируют спирт, а ZrO_2 проявляет аналогичную активность только при 300°, дегидрируя и немного дегидрируя спирт. $A_{уд}$ дегидратации в широком интервале концентраций ZrO_2 не зависит от нее. Катализаторы ведут себя, как Al_2O_3 , на носителе. Опыты при 320° с увеличенной в 12 раз объемной скоростью дали такие же результаты.

Для всех исследованных нами катализаторов характерно

что $A_{уд}$ увеличивается с температурой прокаливания, так что $A_{уд 760} > A_{уд 600} > A_{уд 400}$, что объясняется разрушением наиболее тонких, мало доступных для реакции пор при повышении температуры прокаливания.

В результате проведенных исследований найдено, что при образовании описанных смешанных катализаторов с NiO имеется активация, с Fe_2O_3 — дезактивация и с ZrO_2 — отсутствие изменений $A_{уд}$ дегидратации по сравнению с Al_2O_3 .

С точки зрения фазового состава явления, наблюдавшиеся нами в системах Al_2O_3 с NiO, с Fe_2O_3 и с ZrO_2 , могут в связи с изоморфизмом иметь далеко идущие аналоги и в ряде других систем — Al_2O_3 — MeO, Al_2O_3 — Me_2O_3 , Al_2O_3 — MeO_2 .

Работа выполнена совместно с А. А. Слинкиным, В. М. Акимовым, Ю. А. Эльтековым, К. И. Словецкой, Н. А. Прибыtkовой, В. А. Афанасьевым и Л. Д. Креталовой.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ АММИАЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА

М. Т. Русов

(Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев)

Ранее экспериментально было установлено, что общая активность катализаторов синтеза аммиака зависит от химического состава и способов изготовления их.

Нами показано, что скорость восстановления этих катализаторов определяется процессами переноса воды в порах кусков, что, вероятно, должно как-то сказываться на формировании их активной поверхности. Однако вопрос о том, зависит ли величина поверхности и ее удельная активность только от химического состава катализаторов, а не от условий изготовления и их формирования, является дискуссионным, так же как и вопрос о существовании и роли активных центров катализаторов вообще и аммиачных в частности.

Данное исследование велось в плане разработки научных основ подбора и приготовления катализаторов. Выяснялось главным образом влияние условий формирования удельной активности при восстановлении образцов аммиачного катализатора одного и того же химического состава.

Измерение кинетики восстановления технического аммиачного катализатора разного зёрнения при разных температурных режимах и концентрациях паров воды в порах, а также измерение величин поверхности, пористости и активности этих катализаторов велось в одном и том же реакционном сосуде без пассивации катализатора.

Скорость реакции восстановления (описывается уравнением первого порядка) тормозится процессами переноса паров воды в порах кусков катализатора и протекает в переходном режиме с теплотой активации 17—19 ккал/моль.

Определенные величины поверхности 10 образцов катализатора, сформированных в разных условиях, оказались практически одинаковыми и равными $20 \pm 2,0$ м²/г.

Удельные активности этих образцов катализатора зависят (до одного порядка) от условий формирования поверхности катализатора при его восстановлении.

Полученные данные свидетельствуют о роли процессов формирования поверхности катализатора на удельную активность катализатора одного и того же исходного химического состава и говорят в пользу представлений о неоднородности каталитической поверхности.

Не исключено, однако, что в разных условиях формирования катализатора происходит перераспределение активаторов на работающей поверхности.

СТРУКТУРНОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ NiO — MgO-КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. Слишкин, В. И. Якерсон, А. М. Рубинштейн

(Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Изучены физические свойства и активность NiO — MgO-катализаторов с 2,34—36 вес. % Ni, полученных совместным осаждением NaOH из растворов нитратов. Катализаторы прокаливались при 400, 600 и 750°. Рентгенографически показано, что катализаторы представляют собой твердые растворы NiO в MgO и ни при каких концентрациях не обнаруживают свободной фазы NiO.

Величины удельной поверхности катализаторов определялись динамическим методом с расчетом по уравнению БЭТ и оказались в пределах изученных концентраций NiO независимыми от последней и равными $\approx 50\text{--}70 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследование магнитных свойств показало, что система во всем интервале концентраций NiO и температуры прокаливания подчиняется закону Кюри — Вейса. Показано, что константа Вейса (Δ) монотонно возрастает с увеличением концентрации NiO, а магнитный момент (μ_B) остается постоянным и равным $2,9\text{--}3,0 \mu_B$, что говорит о присутствии во всем интервале концентраций NiO иона Ni^{+2} . Восприимчивость, рассчитанная на 1 г Ni при концентрациях 2,34—10,40 вес. %, для всех серий катализаторов остается постоянной, что говорит о слабом взаимодействии ионов Ni^{+2} в этих пределах концентраций. Это же подтверждается малыми значениями Δ . Данные магнитных измерений также указывают на образование твердого раствора во всем интервале концентраций NiO и температур прокаливания; удельная каталитическая активность (серия 750°), изученная по дегидрогенизации $n\text{--C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при температурах 320, 340 и 360°, показывает резкий максимум при 4,6% Ni (по отношению к чистой MgO). Далее активность несколько падает и вновь возрастает, начиная с 24,2% Ni. Энергия акти-

вации для чистой $\text{MgO} \approx 23 \text{ ккал/моль}$, а для остальных катализаторов $\sim 11 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$.

Такое резкое возрастание активности в случае малых добавок NiO можно объяснить, только исходя из полупроводниковой модели катализатора. С увеличением концентрации акцепторной примеси NiO в области добавок Ni до 4,6% происходит увеличение концентрации «дырок» в MgO за счет перехода электронов из валентной зоны MgO на Ni^{+2} и соответствующее снижение фермипотенциала. Однако этот переход в случае MgO (p -проводник) незначителен и быстро прекращается, а вместе с тем прекращается и снижение уровня ферми и активность Ni достигает максимума. При дальнейшем повышении содержания Ni активность несколько снижается, а затем вновь возрастает, когда на поверхности появляется много ионов Ni^{+2} . Очевидно, что при переходе электронов из валентной зоны MgO на Ni^{+2} должно измениться электронное состояние иона Ni^{+2} и его магнитные свойства, но для MgO такой переход незначителен и трудно уловить изменение μ_B . Однако мы нашли, что этот переход весьма интенсивен, если ион Ni^{+2} ввести в решетку CdO или ZnO (n -полупроводники). Действительно, в этом случае μ_B иона Ni^{+2} резко падает и равен $\sim 1,5 \mu_B$ вместо 2,8 для Ni^{+2} .

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАПАЛА

П. П. Соколова, А. А. Баладиш

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Каталитическая активность соединений ниобия и тантала исследована очень мало и поэтому требует дальнейшего изучения, особенно в связи с исследованием каталитической активности элементов в зависимости от их положения в периодической системе. С этой целью проведено сравнительное изучение каталитической активности оксидов ванадия, ниобия и тантала.

Ранее нами было показано, что при переходе от оксидов V к оксидам Nb и Ta падает дегидрирующая способность оксидов и возрастает дегидратирующая, что согласуется с мультиплетной теорией катализа.

В настоящей работе продолжено изучение каталитической активности оксидов ванадия, ниобия и тантала в отношении реакций дегидрогенизации углеводородов (циклогексан и метилциклогексан), дегидрогенизации и дегидратации спиртов (этиловый и изопропиловый спирты). Исследована кинетика этих реакций с целью определения энергий активации и нахождения из них при помощи кинетического метода энергий связи водорода, кислорода и углерода с каталитически активными центрами этих оксидов. Накопление данных по энергиям связи необходимо для разработки научных основ подбора катализаторов.

Определение каталитической активности пентаоксида ванадия производилось в зависимости от степени предварительной обработки ее водородом. Соответствующие образцы подвергались рентгенографическому анализу. Наилучшие результаты в отношении реакции дегидрогенизации углеводородов были получены с V_2O_5 ; реакция при небольшом проценте превращения (до 10%) не сопровождается побочными процессами разложения, что важно для правильного расчета энергии активации. Над V_2O_5 определены энергии активации дегидрогенизации цикло-

гексана (23,8 ккал/моль) и дегидрогенизации и дегидратации изопропилового и этилового спиртов. Выяснено, что при одинаковом проценте превращения спиртов (до 30%) над V_2O_5 энергии активации дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта практически одинаковы (составляют соответственно 20,6 и 20,9 ккал/моль) и очень близки к энергиям активации соответствующих реакций для этилового спирта (19,4 и 19,5 ккал/моль), что говорит об одинаковой ориентации молекул спирта на поверхности катализатора и находится в соответствии с мультиплетной теорией катализа.

На основании полученных данных по энергиям активации перечисленных реакций рассчитаны энергии связи Н, С и О с каталитически активными центрами V_2O_5 : $Q_{H-C} = 54,5$ ккал/моль, $Q_{C-O} = 20,6$ ккал/моль, $Q_{O-O} = 44,6$ ккал/моль.

Исследование каталитической активности пентаоксидов Nb и Ta, а также частично восстановленных оксидов показало полное отсутствие их каталитической активности в отношении дегидрогенизации углеводородов. В отношении спиртов, как и указывалось выше, эти оксиды проводят в основном дегидратацию.

Над Nb_2O_5 и Ta_2O_5 определены энергии активации дегидратации изопропилового спирта, которые оказались равны: для $Nb_2O_5 = 22,0$ ккал/моль, для $Ta_2O_5 = 23,8$ ккал/моль.

Отсутствие дегидрирующих свойств в отношении углеводородов у этих оксидов не дает возможности вычисления прямым путем энергий связи С, Н и О с этими катализаторами. Продолжено исследование каталитических свойств этих оксидов в отношении других реакций, а именно реакций конденсации. Выяснено, что Nb_2O_5 на асбесте (25%) проводит реакцию конденсации ацетальдегида в кротоновый альдегид, при этом реакция идет селективно (в катализате имеется кротоновый альдегид, небольшое количество паральдегида и непрореагировавший ацетальдегид) в отличие от реакции, например над Al_2O_3 , в результате которой получается сложная смесь продуктов.

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ ВОССТАПОВЛЕНИЯ ОКСИД ХРОМА НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

П. Д. Рождественский, А. А. Баладин

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Изучено влияние обработки окиси хрома в азоте и в водороде на ее активность и величину энергии связи атомов Н, С и О с поверхностью катализатора. Для определения энергии связи кинетическим методом необходимо иметь данные по энергиям активации трех реакций, поэтому в работе были изучены реакции дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта и дегидрирования циклогексана; реакции протекают селективно и при достаточно низких температурах. Катализатор приготовили из азотнокислого хрома осаждением гидроокиси хрома аммиаком и последующим термическим разложением ее при 500° в течение 10 час. в токе азота (образец № 1) и в токе водорода (образец № 2).

Получены следующие величины энергии активации (в ккал).

	Образец № 1	Образец № 2
Дегидрирование $i-C_3H_7OH$	14,5	21,3
Дегидратация $i-C_3H_7OH$	20,3	27,1
Дегидрирование C_6H_{12}	26,7	17,6

При обработке окиси хрома водородом происходит изменение кинетики реакций, промотирование дегидрирования циклогексана, незначительное увеличение скорости разложения изопропилового спирта и сдвиг избирательного действия катализатора в сторону дегидратации.

Кинетическим методом определены энергии связи Н, С и О с атомами катализатора:

на образце № 1: $Q_{H-C} = 57,0$ ккал; $Q_{C-O} = 15,7$ ккал; $Q_{O-O} = 52,1$ ккал
 » » № 2: $Q_{H-C} = 60,0$ ккал; $Q_{C-O} = 18,8$ ккал; $Q_{O-O} = 33,9$ ккал.

Большое различие в значениях Q_{O-O} объясняется поверхно-

стным восстановлением окиси хрома и переходом хрома из состояния Cr^{+3} в Cr^{+2} . Термохимическое значение $Q_{\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+2}} = 1/2 Q_{\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+2}} = 37,3$ ккал, т. е. получена величина, близкая к $Q_{\text{O} \rightarrow \text{Cr}}$.

Рентгенограммы обоих образцов показали, что объемная фаза у них тождественна и соответствует Cr_2O_3 .

Изучение процесса восстановления окиси хрома при помощи пружинных весов Мак-Бэна также указывает на отсутствие объемного восстановления. За то, что восстанавливается поверхностный слой окиси, свидетельствуют следующие данные.

а) Обработка восстановленного образца в проточной системе азотом при 500° в течение 10 час. приводила к снижению активности в реакции дегидрирования циклогексана с 64,6 мл до 8,0 мл при 386° . Отравление катализатора связано с хемосорбцией азота. Последующая обработка водородом при 500° приводила к регенерации окиси хрома за счет выделения аммиака (качественная проба с фенолфталеином). На невосстановленном образце данный эффект не наблюдался.

б) Методом дифференциальной термодинамики определены экзотермические эффекты, наблюдаемые на окиси хрома в момент пуска изопропилового спирта. Площадь такого эффекта на невосстановленном образце значительно больше, чем на восстановленном. При дегидрировании циклогексана на обоих образцах имел место обычный эндотермический эффект, величина которого пропорциональна глубине превращения циклогексана в бензол.

в) Измерение магнитной восприимчивости показало, что обработка окиси хрома водородом сопровождается резким увеличением восприимчивости с 22 до 87, что также может быть объяснено появлением Cr^{+2} .

г) Из литературных данных следует, что при восстановлении окиси хрома происходит резкое изменение электропроводности образца и переход его из p -состояния проводимости в n -тип, что также обуславливается появлением Cr^{+2} .

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИСУТСТВИИ α -Fe И ЕГО ОКСИД

А. И. Кукина, А. А. Баландин

(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Железо и его соединения не нашли широкого распространения в каталитической практике, несмотря на их дешевизну. Мы предприняли систематическое исследование свойств катализаторов на основе железа. Исследовались контактные превращения n -бутана, изопропилового спирта, галондакнилов, сероорганических веществ; изучался механизм контактных превращений с применением различных методов анализа: рентгеновского, термографического, термомагнитного, химического, спектрального, масс-спектроскопического и др.

В работе изучалось α -Fe, восстановленное из окиси и оксалата железа. Воспроизводимость катализаторов контролировалась термографически и рентгенографически.

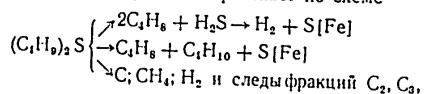
Дегидрогенизация изопропилового спирта в ацетон наблюдается при температурах 240 — 280° . Реакция прекращается через 30—35 мин. вследствие отравления поверхности катализатора, которая может быть регенерирована водородом. По кинетическим данным вычислена кажущаяся энергия активации ϵ , равная $10,7$ ккал/моль. В отработанных катализаторах обнаружен карбид Хэгга Fe_2C (до 30%), что подтверждается рентгеновским, термомагнитным и химическим анализами. Катализатор исследовался на инфракрасном спектрометре ИКС-2 на процентное содержание ацетона. Установлено, что карбидированное α -Fe проводит дегидрогенизацию изопропилового спирта при 280 — 340° . При этом активность его сохраняется постоянной, воспроизводимость хорошая ($\epsilon = 18,7$ ккал/моль). Для проверки полученных данных был применен катализатор, предварительно карбидированный n -бутаном (45—50 мл; 5 мл/мин, 22 часа, 325°) и содержащий до 75% низкотемпературного карбида Хэгга (Fe_2C). При этом кажущаяся энергия

активации спирта оказалась равной 17,9 ккал/моль, совпадающей с наблюдаемой ранее. При восстановлении карбида водородом регенерируются активные центры железа, на которых дегидрируется спирт при 240—280° с $\epsilon = 11,0$ ккал/моль, что совпадает с ϵ для $\alpha - \text{Fe}$, хотя термоманитный анализ показал наличие в нем Fe_3C (до 75%).

Контактные превращения *n*-бутана исследовались в широком температурном интервале 200—620°. Попытка осуществить дегидрогенизацию на $\alpha - \text{Fe}$ привела к отрицательным результатам, так как при температурах 200—325° наблюдалось низкотемпературное взаимодействие с образованием карбидов Fe_2C и Fe_3C , что было подтверждено примененными методами анализа; выше 500° оно проходило в направлении глубокого крекинга *n*-бутана. Низкотемпературная ректификация газовых продуктов крекинга показала наличие C_1 , C_2 , C_3 при основном содержании C_4 . Масс-спектрометрически было доказано образование CH_4 и H_2 .

Контактное разложение галоидалкилов изучалось на примере 2-хлорпропана и ряде алкилбромидов нормального и изоостроения. Доказано, что образование галоидводорода и непредельных углеводородов является основным направлением разложения галоидалкилов, причем переход от радикала C к более сложному C_4 не изменяет направления процесса, но осуществляется при 230—380° с различным процентом превращения и проявляется в различных значениях ϵ . Процесс осложняется образованием поверхностных соединений галоидного железа, наличие которого было доказано химическим анализом. Попытка получить металлоорганическое соединение типа R_2FeHalC или RFeHal_2 оказалась безуспешной.

Контактные превращения ди-*n*-бутилсульфида и *n*-бутилмеркаптана изучались при температурах 280—400°, значительно более низких, чем температуры термического разложения этих соединений. Найдено, что сульфид разлагается в присутствии $\alpha - \text{Fe}$ с образованием предельных, непредельных углеводородов и водорода ($\epsilon = 12,7$ ккал/моль). В присутствии водорода наблюдается образование сероводорода за счет гидрирования серы катализатора. Наряду с регенерацией катализатора наблюдается гидрогенолиз $\text{C} - \text{S}$ и $\text{C} - \text{S}$ связей, что подтверждается результатами газового анализа. Энергия активации гидрогенизации сульфида равна 10,0 ккал/моль. Найдено, что механизм разложения сложен и реакция протекает по схеме



т. е. наблюдается взаимодействие серы с $\alpha - \text{Fe}$, которое сопровождается разрушением сульфида. Наличие FeS_{1+x} доказано рентгеновским, термоманитным и химическим анализами. Кажущаяся энергия активации для сульфидированного катализатора составляет 19,7 ккал/моль. Опыты, поставленные на карбидированном и сульфидированном катализаторах, позволяют выяснить влияние этих соединений на обессеривание.

Установлено, что во всех случаях контактные превращения органических веществ прекращаются при накоплении карбидов, сульфидов или галоидных соединений железа.

Кубическое объемноцентрированное $\alpha - \text{Fe}$ обладает способностью при температурах выше 200° внедрять атомы углерода и серы, вырывая их из органических молекул с образованием поверхностных карбидов — структур внедрения Fe_2C , Fe_3C или структур вычитания FeS_{1+x} (типа пирротина), в которых C и S содержится не в стехиометрических соотношениях. Образование новых фаз сопровождается глубоким разрушением органических молекул с выделением водорода и углеводородных остатков C_1 , C_2 , C_3 . С повышением температуры (до 400° и выше) крекинг веществ сопровождается обильным образованием серы и угля, который выше 600° переходит в графит. Таким образом, происходит изменение фазового состава катализаторов с образованием новых кристаллических структур. Интересно, что во всех случаях в отработанных катализаторах обнаружено $\alpha - \text{Fe}$, решетка которого совпадает с решеткой железа АРМКО ($a = 2,86 \text{ \AA}$) и не деформирована.

Если $\alpha - \text{Fe}$ окислить, т. е. кубическое объемноцентрированное железо перевести в гексагональную окись железа, свойства его резко изменяются. Окись железа каталитически дегидрирует и дегидратирует спирт, но не дает карбидов и сульфидов, хотя сохраняет ярко выраженную способность крекировать углеводородные радикалы органических молекул с образованием рентгеноаморфного угля и серы.

Выражается благодарность Ю. П. Симанову, В. М. Грязнову, В. Б. Евдокимову, Р. Е. Мардакешвили и Ю. Б. Кагану за помощь и советы при выполнении настоящей работы.

В работе принимали участие Д. П. Шишова, И. П. Барышника, В. Н. Ермакова, Л. И. Барсова, Э. А. Малахова.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭМАНАЦИОННОГО МЕТОДА К ИССЛЕДОВАНИЮ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Г. М. Жаброва, М. Д. Сивидина, В. А. Гордеева
(Институт физической химии АН СССР, Москва)

Топохимические процессы в ряде случаев являются последней стадией приготовления катализаторов.

Овладение механизмом этих процессов представляет большой научный и практический интерес, так как может дать возможность регулировать пористую структуру, удельную поверхность и активность катализаторов.

Для изучения механизма топохимических процессов наряду с кинетическими и сорбционными методами необходимо привлечение прецизионных методов, позволяющих контролировать изменение структуры и удельной поверхности, не прерывая самого топохимического процесса. Одним из таких методов является эманационный метод.

Этот метод с использованием радия и раднотория в качестве индицирующих элементов был применен к исследованию топохимических процессов разложения карбонатов и гидрооксидов цинка и магния. Были проанализованы формы связи индицирующих атомов с исследуемыми соединениями и установлен однородный характер распределения раднотория в гидрооксиде и карбонате магния. Была установлена линейная зависимость между коэффициентом эманирования и удельной поверхностью во время топохимических процессов разложения гидрооксидов и карбоната магния. Полученная зависимость, очевидно, свидетельствует об отсутствии каких-либо особых структурных форм в ходе протекания исследуемых топохимических процессов.

Полученная линейная зависимость намечает для некоторых систем возможность замены для определения удельных поверхностей сорбционных методов измерением коэффициента эманирования.

Для других систем эманационный метод позволяет следить за образованием новых химических соединений в ходе топохимических процессов

КОТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ — МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФОРМ ПРИ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ

Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис
(Институт физической химии АН СССР, Москва)

Исследование адсорбции различных веществ (O_2 , H_2 , C_3H_6 , CO , CO_2 , C_3H_7OH) на полупроводниковых катализаторах (NiO , ZnO , CuO , V_2O_5) методом вибрирующего конденсатора показало, что наличие химической адсорбции вызывает зарядку поверхности. Знак заряда обусловлен характером адсорбируемой молекулы и не зависит от химического состава и типа полупроводника. Характер зависимости зарядки поверхности от заполнения определяется типом полупроводника и адсорбируемой молекулы (донорная или акцепторная).

Природа связи адсорбируемой молекулы с поверхностью твердого тела может определять знак зарядки поверхности. Необратимая адсорбция изопропилового спирта на ZnO (при малых заполнениях) заряжает поверхность положительно. Обратимая адсорбция C_3H_7OH при высоких заполнениях меняет знак зарядки.

Методом контактной разности потенциалов удается установить изменение заполнения поверхности реагирующими веществами во время катализа (разложение изопропилового спирта на ZnO).

Таким образом, этот метод открывает новые возможности в исследовании заряженных промежуточных форм на поверхности полупроводникового катализатора во время адсорбции и катализа.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. П. Руденко, А. А. Баландин
(Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова)

Изучение кинетики и механизма углеобразования на катализаторах в настоящее время привлекает все больше внимания исследователей из-за практической важности этого вопроса для изыскания путей интенсификации некоторых химических производственных процессов.

Существующие представления о механизме образования угля на катализаторах могут быть подразделены на две группы:

- 1) представления, заложенные еще Бертелло, об угле как о «свободном углероде» и об его образовании как о взаимодействии отдельных атомов или групп углеродных атомов, на которые предварительно распадается органическое вещество;
- 2) представления об угле как о продукте поликонденсации исходных веществ или некоторых продуктов их превращения и об углеобразовании как о многостадийном течении ряда элементарных химических реакций, приводящих к синтезу все более и более сложных полициклических структур без предварительного разложения вещества на атомы «свободного углерода».

Исследование углеобразования мы начали с пиролиза бензола на различных контактах, что представляет наиболее простой случай. Как известно из литературы и подтверждено нашими исследованиями, при пиролизе бензола происходят только реакции дегидроконденсации, приводящие к конденсации двух, трех, четырех и т. д. бензольных молекул. Смолообразные и углистые вещества, получающиеся при этом, представляют собой полициклические системы, возникающие в результате дегидроконденсации многих молекул бензола.

По данным элементарных анализов макромолекулы получающихся углей образованы в результате дегидроконденсации

210—550 молекул бензола. Скорость углеобразования при пиролизе бензола возрастает с ростом температуры по логарифмическому закону.

В случае пиролиза гомологов бензола (толуола, ксилолов, этилбензола, мезитилена и кумола) на силикагеле (работа выполнена с И. И. Гращенко) скорость углеобразования с ростом температуры растет неравномерно и в области 700—800° не увеличивается, а даже уменьшается. Эти факты объяснены как существование двух механизмов углеобразования: а) низкотемпературного, по которому каждая новая молекула исходного вещества присоединяется к углестому веществу на контакте через алкильную группу и не происходит отщепления алкильных групп; б) высокотемпературного, по которому каждая новая молекула исходного вещества присоединяется к углестому веществу на контакте; через бензольное ядро происходит полное или неполное отщепление алкильных групп.

В случае пиролиза гидроароматических и *n*-парафиновых углеводородов с шестью и семью углеродными атомами на силикагеле также наблюдается излом кривой роста скорости углеобразования при повышении температуры в интервале 700—800° (работа выполнялась с С. Я. Качан). В данном случае также приемлемо объяснение о существовании двух механизмов углеобразования: низкотемпературного и высокотемпературного.

Дальнейшие исследования показали, что существование нескольких (двух) механизмов углеобразования на поверхности контакта может наблюдаться не только в случае пиролиза углеводородов на силикагеле, но и в случае разложения этилового спирта на катализаторе медь — силикагель (работа выполнялась с Г. Стегнер). В данном случае низкотемпературный механизм имеется при температурах до 600° и связан с реакциями поликонденсации ацетальдегида, получающегося при предварительной каталитической дегидрогенизации спирта. Высокотемпературный механизм связан с непосредственной поликонденсацией исходного спирта с углистым веществом на катализаторе. Оба механизма представляют собой последовательность определенных циклов простейших реакций. Первый имеется в цикле реакции полимеризации, дегидратации и циклизации; второй — реакции полимеризации, дегидратации, дегидрогенизации и циклизации. Оба механизма на определенных стадиях приводят к одним и тем же продуктам полициклического строения. Смена одного механизма углеобразования другим происходит при температурах около 600° и отражается в изменениях скорости углеобразования.

Таким образом, процесс углеобразования на катализаторах во всех рассмотренных нами случаях представляет собой мно-

тостадийную поликонденсацию исходных веществ или продуктов их предварительного превращения. Нет никакой необходимости предполагать предварительный распад органической молекулы с образованием атомов свободного углерода для объяснения образования угля на катализаторах. Процесс поликонденсации представляет собой совокупность отдельных стадий, являющихся простейшими химическими процессами нескольких (немногих) типов.

О РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В КОНТАКТЕ С АКТИВИРОВАННЫМ САХАРНЫМ УГЛЕМ

Г. И. Левин, А. А. Базандин

(Институт органической химии им. П. Д. Зелинского АН СССР, Москва)

Исследованы реакции каталитического превращения циклогексанола при 200—500° в контакте с сахарным активированным углем высокой степени чистоты. Продуктами реакции (при пропускании циклогексанола в чистом виде и с избытком водорода или азота) являются: циклогексен (I), циклогексанон (II), циклогексан (III), бензол (IV), фенол (V) и дифенил (VI). I и II образуются по реакциям дегидратации и дегидрогенизации, III и IV — по реакциям необратимого катализа (III образуется также при восстановлении циклогексанола водородом), V — по реакции дисмутации II, протекание которой в данных условиях (начиная с 200°) установлено прямыми опытами, VI — по-видимому, за счет восстановления бензолом поверхностных окислов угля, т. е. некаталитическим путем.

Для всех перечисленных, а также для ряда других возможных реакций согласно уравнениям мультиплетной теории вычислены величины энергетических барьеров. При этом показана необходимость учета (в случае угольного катализатора) напряжения связей, возникающих при образовании мультиплетного комплекса. Для расчета использованы численные значения средних энергий связи, приводимые В. Н. Кондратьевым, а также вычисленные авторами. Сделан приближенный термодинамический расчет величин констант равновесия реакций, протекающих в системе, и отношения равновесных концентраций основных продуктов — циклогексена и циклогексанола. Установлено, что с учетом результатов последнего расчета найденная по величинам энергетического барьера теоретическая последовательность реакций (по легкости их протекания) находится в согласии с обнаруженной экспериментально; из шестнадцати возможных реакций имеют место первые пять (для которых энергетический барьер наиболее низок) и ни одна из последующих.

О ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКИСЛОВ ЦИНКА И ТИТАНА

И. С. Мазуркевич, Р. Я. Мунин
(Черновицкий гос университет)

Оксид цинка, полученная из спектрально чистого цинка, имеет активность меньшую, чем образцы окиси цинка с соответствующими добавками (Bi^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+) в реакции фотовосстановления метиленовой сини. Общая активность образцов растет с увеличением концентрации вводимых добавок до 0,002—0,008%, а с дальнейшим увеличением концентрации добавок падает.

Аналогичная зависимость общей активности образцов от концентрации добавок имеет место и для двуокиси титана модификации анатаза, активированной ионами вольфрама.

Однако нанесение на поверхность каталитически активной муфельной окиси цинка и анатаза ионов меди, железа и некоторых других металлов приводит к уменьшению их фотокаталитической активности.

Образцы рутила, полученные гидролизом TiCl_4 с последующей прокалкой до температур не выше 800° , имеют высокую фотокаталитическую активность.

Технический же рутил, обычно получаемый прокаливанием метатитановой кислоты, не является фотокатализатором восстановления метиленовой сини. Частичное восстановление очищенного технического рутила ведет к появлению незначительной фотокаталитической активности.

При частичном восстановлении анатаза также наблюдается увеличение фотокаталитической активности.

С увеличением температуры прокаливания анатаза и рутила, полученного гидролизом четыреххлористого титана высокой степени очистки, фотокаталитическая активность образцов падает, причем уменьшение фотокаталитической активности с температурой для анатаза идет быстрее, чем для рутила.

Добавки ионов меди, железа, цинка, олова, марганца, сурьмы и панадия снижают фотокаталитическую активность образ-

цов двуокиси титана, полученных гидролизом четыреххлористого титана.

Добавки висмута и вольфрама увеличивают электропроводность двуокиси титана.

С увеличением температуры прокаливания образцов электропроводность их падает и увеличивается энергия активации.

Таким образом, существует параллелизм между фотокаталитической активностью и электропроводностью полученных образцов.

Изучался также фотосинтез перекиси водорода на образцах окиси цинка и двуокиси титана с соответствующими добавками. Было установлено отсутствие перекиси водорода при облучении ртутной лампой насыщенной кислородом водной суспензии двуокиси титана, тогда как в присутствии окиси цинка наблюдалось образование значительных количеств перекиси водорода.

Относительная активность образцов окиси цинка, активированной ионами висмута, меди и серебра в реакциях фотовосстановления метиленовой сини и фотосинтеза перекиси водорода одинакова.

Отсутствие перекиси водорода при облучении насыщенных кислородом водных суспензий двуокиси титана объясняется разложением образовавшейся под действием света перекиси водорода двуокисью титана.

На основании полученных данных и исходя из теории активных ансамблей Н. Н. Кобозева, можно сделать вывод, что фотокаталитический акт восстановления метиленовой сини и образования перекиси водорода осуществляется одними и теми же адсорбционными активными центрами. Роль таких активных центров могут выполнять введенные примесные ионы или избыточные ионы металла основной решетки.

ЭНЕРГЕТИКА ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА

Ю. П. Гороховский

(Гос оптический институт им. С. П. Вавилова, Ленинград)

Изучена зависимость степени сенсibilизации от уровня длинноволновой ветви собственной чувствительности галогидного серебра, характеризующей уровень нарушений в решетке. Показано, что в тех случаях, когда эти нарушения вызываются химическим взаимодействием галогидного серебра и желатина, характерным для процесса созревания фотографических эмульсий, они не влияют положительно на эффект сенсibilизации.

Исследована люминесценция сенсibilизирующих красителей в адсорбированном на галогидном серебре состоянии. Установлено, что между положением в спектре максимумов поглощения и максимумов свечения одного и того же красителя имеется зеркальная симметрия, что служит аргументом в пользу колебательной природы этих полос.

Длительность возбуждения адсорбционного слоя красителя, измерявшаяся при помощи тауметра, составляет в среднем 10^{-9} сек.

В работе принимали участие М. М. Мацкевич, Б. Б. Штыкан, К. Б. Попова.

ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ ОТ pH РАСТВОРА

П. К. Норкус

(Институт химии и химической технологии АН ЛитССР, Вильнюс)

Целью работы являлось исследование зависимости каталитического разложения $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ от щелочности раствора в пределах значения pH 8,8 ÷ 12,4.

Катализаторами служили NiCl_2 , CoCl_2 и CuCl_2 в щелочных растворах гипохлорита выпадающие в виде гидроокисей высшей валентности.

При использовании упомянутых катализаторов понижение pH приводит к резкому ускорению разложения $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Степень воздействия зависит от природы гидроокиси.

От природы катализатора зависят и продукты каталитического разложения $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. При $\text{pH} > 12$ практически наблюдается только образование O_2 , при уменьшении же pH начинает проявляться ClO_2^- . В случае гидроокиси кобальта процентное соотношение $\frac{\text{ClO}_2^-}{\text{O}_2}$ мало: оно несколько увеличивается только с понижением pH ниже десяти. Для гидроокиси

никеля хлоратное разложение с понижением $\text{pH} < 10$ проявляется резко, и при $\text{pH} = 9$ около 40% разлагающегося гипохлорита превращается в хлорат. Особенно резко оно проявляется при использовании $\text{Cu}(\text{OH})_2$: сразу же с понижением pH ниже двенадцати наряду с кислородным разложением заметно проявляется и хлоратное, а при $\text{pH} = 9$ около $1/2$ всего разлагающегося $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ превращается в хлорат.

В аналогичных условиях уровень самопроизвольного хлоратного разложения невелик

К ПОСТРОЕНИЮ СИСТЕМЫ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Б. В. Ерофеев

(Институт химии Академии наук БССР, Минск)

Известные классификации химических реакций исходят из трех основных принципов: 1) из формально кинетических признаков элементарных реакций, составляющих сложные процессы, и способов построения последних из них; 2) из агрегатных состояний реагирующих веществ и продуктов реакций; 3) из типов разрываемых и возникающих связей.

Обладая известным значением, классификации, основанные на этих принципах, не приводят, однако, к пониманию взаимных связей, с одной стороны, и отличий — с другой, существующих между важнейшими типами сложных реакций, получившими в результате многочисленных экспериментальных исследований признание самостоятельных кинетических классов.

Важнейшими классами сложных реакций, включающими весьма большое число экспериментально исследованных процессов, являются каталитические, автокаталитические, сопряженные и цепные, а также реакции, представляющие сочетание этих четырех типов. Система сложных реакций, включающая в себя эти четыре типа процессов, может быть построена, исходя из представления об облигатных частицах, имеющихся в каждом из этих типов реакций.

В каталитических и автокаталитических реакциях облигатными частицами являются каталитически действующие молекулы, атомы, ионы или активные центры на поверхности твердого катализатора; в сопряженных реакциях — молекулы индуктора, в цепных — свободные атомы, радикалы или другие носители ценного процесса. Рассматривая три временные фазы, обозначаемые как исходная, реакционная и конечная, можно видеть, что облигатные частицы во всех четырех типах присутствуют в реакционной фазе. Однако между этими типами сложных реакций существуют отличия по отношению к условию наличия или отсутствия облигатных частиц в исходной и конечной фазах. Чи-

сло возможных типов сложных реакций, отличающихся по наличию или отсутствию облигатных частиц, может быть получено как произведение числа отличающихся по этому признаку временных фаз (2) на число условий (2).

Таким образом, число возможных типов сложных реакций, отличающихся по участию в них облигатных частиц, оказывается равным четырем. Можно показать, что каталитические, автокаталитические, сопряженные и цепные процессы как раз составляют такую систему сложных реакций. На практике эти четыре типа реакций встречаются часто в виде сочетаний. Так большинство реакций, обычно рассматриваемых как цепные, согласно предлагаемой классификации являются сочетаниями сопряженных и цепных процессов. Известно также, что для ряда каталитических реакций считается существенным участие в них цепных процессов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДОВ И ОКСИХЛОРИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Г. И. Повинков, С. А. Щукарев, И. В. Василькова,
А. Н. Суворов, В. И. Шарупин, П. В. Андреева,
А. К. Баев
(Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова)

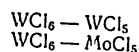
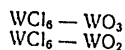
1. Хлориды и оксихлориды вольфрама и молибдена как соединения металлов, имеющих большое народнохозяйственное значение, и как соединения элементов, обладающих широкими интервалами валентных форм, представляют большой интерес с точки зрения изучения их термодинамических свойств в широком интервале температур. Несмотря на это хлорпроизводные W и Mo являются малоизученными соединениями.

Для изучения этих соединений нами были использованы тензиметрические, калориметрические, оптико-тензиметрический и термографический методы, часть которых была разработана или усовершенствована в нашей лаборатории.

2. Применяя эти методы, мы изучали некоторые равновесия и получили приведенные ниже результаты (см. таблицу 1).

3. Теплоты образования хлоридов и оксихлоридов вольфрама и молибдена определялись по разности теплот растворения этих соединений и соответствующих оксидов в растворах щелочи, а также по теплотам горения в атмосфере кислорода. Нами получены следующие данные для всех изучавшихся соединений (см. таблицу 2).

4. Используя термографический метод, мы изучили системы.



На основании построенных по экспериментальным данным диаграмм плотности были сделаны заключения о существовании, кроме известных промежуточных соединений WO_2Cl_2 и WOCl_4 , по крайней мере еще трех оксихлоридов вольфрама.

Таблица 1

Равновесие	Температурный интервал °C	Уравнение свободной энергии $\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ккал/моль - TΔS сд. эд.	Метод исследования
$(\text{WCl}_6) = (\text{WCl}_5) + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2)$	300—450	$21,0 - T \cdot 28,5$	Мембранный и оптико-тензиметрический
$2(\text{WCl}_5) = (\text{WCl}_6) + (\text{WCl}_4)$	300—500	$6,4 - T \cdot 5$	То же
$(\text{W}_2\text{Cl}_{10}) = 2(\text{WCl}_5)$	300—500	$7,9 - T \cdot 13,9$	То же; измерение плотности пара
$\frac{3}{2}(\text{WCl}_4) = (\text{WCl}_2) + 2(\text{WCl}_5)$	300—430	$66,0 - T \cdot 91,0$ $70,0 - T \cdot 76,0$	Мембранный метод Кнудсена
$5[\text{WCl}_2] = [\text{W}] + 2(\text{WCl}_5)$	490—600	$90,8 - T \cdot 100,2$ $114,0 - T \cdot 102,0$	То же
$2[\text{WCl}_2] = [\text{W}] + (\text{WCl}_4)$	490—600	$45,4 - T \cdot 50,1$	Мембранный
$2(\text{WOCl}_4) = (\text{WO}_2\text{Cl}_2) + (\text{WCl}_6)$	230—450	$15,1 - T \cdot 13,4$	Оптико-тензиметрический
$2(\text{WO}_2\text{Cl}_2) = [\text{WO}_2] + (\text{WOCl}_4)$	230—390	$16,1 + T \cdot 21,3$	То же
$[\text{MOCl}_5] = [\text{MOCl}_4] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2)$	70—160	$12,2 - T \cdot 24,6$	Метод потока
$[\text{WCl}_6] = (\text{WCl}_5)$	200—227	$23,0 - T \cdot 39,0$	Мембранный
$[\text{WCl}_5] = (\text{WCl}_4)$	227—284	$17,3 - T \cdot 28,0$	То же
$(\text{WCl}_6) = (\text{WCl}_5)$	284—350	$15,2 - T \cdot 24,1$	"
$[\text{WCl}_5] = (\text{WCl}_4)$	150—253	$18,5 - T \cdot 33,1$	"
$(\text{WCl}_5) = [\text{WCl}_5]$	253—330	$13,6 - T \cdot 23,9$	"
$[\text{WCl}_4] = (\text{WCl}_4)$	300—600	$39 - T \cdot 50$	"
$[\text{WOCl}_4] = (\text{WOCl}_4)$	150—205	$18,3 - T \cdot 36,3$	Оптико-тензиметрический
$(\text{WOCl}_4) = (\text{WOCl}_4)$	205—230	$16,5 - T \cdot 32,8$	То же
$[\text{WO}_2\text{Cl}_2] = (\text{WO}_2\text{Cl}_2)$	230—390	$21,1 - T \cdot 29,3$	"
$[\text{MOCl}_5] = (\text{MOCl}_5)$	70—160	$18,3 - T \cdot 35$	Метод потока

Таблица 2

Соединение	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ ккал/моль при 298° K	Соединение	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ ккал/моль при 298° K
WCl_6	-163	MoCl_4	-114
WOCl_4	-177	MoOCl_4	-151
WO_2Cl_2	-199	MoO_2Cl_2	-173
MoCl_5	-126	$\text{MoOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-178

5. При обсуждении совокупности результатов проведенной работы установлено, что как вычисленные по тензометрическим данным, так и калориметрические значения энтальпии образования хлорпроизводных вольфрама и молибдена значительно выше (примерно на 50%) соответствующих величин, приведенных в справочнике термодинамических констант Бюро стандартов США

СОДЕРЖАНИЕ

А. Ф. Прихотько	Применение низких температур в спектральных исследованиях органических соединений	3
М. В. Волькенштейн	Внутреннее вращение и поворотная изомерия в малых и больших молекулах	5
П. П. Шорыгин, З. С. Егорова	Влияние стерических факторов на свойства молекул с сопряженными связями	7
Я. С. Бобович, В. В. Перекалин	Исследование строения неперелых нитросоединений методом комбинационного рассеяния света	9
П. Д. Багратишвили, Г. В. Цицишвили	Исследование химического строения изомерных нитроанилинов и их дейтерированных продуктов (инфракрасные спектры полос групп NH_2 , NHD , ND_2)	11
А. Н. Лазарев	К вопросу о колебаниях кремнекислородного каркаса в эфирах ортокремневой кислоты и силикатах	12
В. В. Зелинский, В. П. Колобоков, И. И. Резникова	Связь между люминесцентными свойствами и структурой органических соединений	13
А. А. Бундель	Люминесценция сульфида цинка как результат отклонений от стехиометрического состава	14
А. Е. Луцкий	Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты молекул	15
П. М. Бугай	Влияние различных растворителей на характер спектров поглощения дифениламина и некоторых его производных	18
Б. С. Непорент, С. О. Мирумян	Передача колебательной энергии при столкновениях сложных молекул	20
И. В. Александров, Н. Д. Соколов	Расчет химических сдвигов в спектрах ядерного магнитного резонанса	22
С. А. Альтшулер, К. А. Валиев	К теории продольной релаксации в жидких растворах парамагнитных солей	24
А. И. Ривкин	Определение типа химической связи в парамагнитных комплексных ионах методом протонного резонанса	25
Б. М. Козырев, П. Г. Тишков, В. И. Анзакимов	Парамагнитный резонанс и парамагнитная релаксация в растворах электролитов	27
Л. А. Блюменфельд	Спектры электронного парамагнитного резонанса биологических объектов и механизм процессов миграции и трансформации энергии	28
С. Я. Френкель, С. Е. Бреслер	Конформационные изменения белков в диоксан водных смесях и других смешанных растворах	30

А. И. Китайгородский. Условия образования и структура твердых растворов органических веществ	33
З. В. Звонкова. Кристаллохимические исследования природы взаимного влияния атомов	35
В. В. Тарасов. Строение некоторых неорганических высокополимеров, стекол и полупроводников на основе метода низкотемпературной теплоемкости	37
К. Г. Скориков. Оценка достоверности значения радиусов ионов некоторых элементов по их электронным аналогам	40
М. И. Усанович. О химической теории растворов	42
С. С. Уразовский. Явления изменчивости молекулярных конфигураций полиморфных веществ в жидкостях и растворах	44
Д. С. Циклис. Растворы неэлектролитов при сверхвысоких давлениях	46
А. З. Голлик. О связи между структурой, вязкостью и сжимаемостью жидкостей и жидких растворов	48
И. И. Рузавин. Теплопроводность водных растворов	50
С. М. Петров. О зависимости между поляризацией и свойствами жидкостей и растворов	51
Н. Е. Хомутов. Приближенный метод расчета термодинамических и кинетических свойств растворенных веществ в растворах умеренных и высоких концентраций	52
Ю. В. Шебанская. Растворение твердых кислот в двойных жидких растворах в критической области	54
Г. Д. Ефремова. Фазовые равновесия в системах твердое тело — жидкость — газ при высоких давлениях и температурах	56
В. Е. Тартаковская. Метод применения индифферентного растворителя при физико-химическом исследовании двойных систем	57
Е. К. Никитин. О растворяющей способности бинарных водных смесей органических растворителей	58
И. В. Астафьев, А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения карбанионов и их сравнение со спектрами карбоневых ионов	59
Я. И. Турьян. Влияние ионной силы раствора на устойчивость комплексных ионов	61
А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, М. П. Сусарев, М. М. Шульц. Об основных вопросах термодинамической теории гетерогенных систем	63
Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов, И. И. Скороходов. Получение высшей перекиси H_2O_2 и ее физико-химические свойства	65
В. А. Киреев. Метод расчета химических и фазовых равновесий при различных температурах в однопипных реакциях и процессах	66
Ю. П. Барский. Новая методика термографических тепловых измерений	69
М. Б. Нейман. Изотопный кинетический метод исследования механизма сложных реакций	70
М. Г. Гоникберг, А. И. Китайгородский. О влиянии давления на константы скорости пространственно затрудненных реакций	72
Г. П. Фаерман. Об одном случае линейной зависимости между «средством» и скоростью химической реакции	74
Ю. С. Саясов. Теория цепных химических реакций с учетом диффузии многих активных центров	75
Е. Е. Никитин, Н. Д. Соколов. К теории термического распада двухатомных молекул	77
Б. В. Павлов. Термический крекинг метана с добавками этана и азотистана	80

В. Л. Тальрозе, В. С. Никольский. Масс-спектрометрическое исследование импульсного разряда в метане	84
Н. И. Кобозев, В. П. Лебедев, Б. В. Страхов, Г. И. Зыкова, В. П. Егоров. Взрывное окисление азота при взрывах озono-азотных смесей	83
Г. Л. Антипенко, Н. Ф. Пустовитова, С. С. Марков. К вопросу о механизме и кинетике термического разложения азотной кислоты в жидкой фазе	85
К. К. Андреев. О некоторых закономерностях термического распада взрывчатых веществ	87
А. Б. Налбандян. О стадийном механизме окисления метана	89
Л. В. Кармилова, Н. С. Еннколопи, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов. Кинетика и механизм окисления метана	91
В. Я. Ефремов. Образование и расхождение метилового спирта в реакции окисления пропилена	93
Н. К. Сердюк, Б. М. Калинушкин. Константа скорости элементарной реакции ацильного радикала с молекулой кислорода	94
Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева. О механизме распада гидроперекиси изопропилбензола под влиянием солей металлов переменной валентности	96
Б. Я. Данин. Фотопереноси электрона в молекулярных комплексах хлорофилла и его гемиподобных производных	98
В. Д. Енальев. Влияние перекиси водорода на окисление арил-алкильных углеводородов в водных эмульсиях	100
Н. И. Мицкевич. К вопросу о химизме сопряженного декарбоксилирования при автоокислении органических веществ	101
Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, М. Г. Гоникберг. Участие растворителя в ионно-молекулярных реакциях изотопного обмена	103
И. В. Кудряшов, М. С. Сытилин, С. В. Горбачев. Исследование кинетики химических реакций с помощью редоксметата	104
М. М. Павлюченко. Теория и механизмы разложения твердых тел	105
Е. С. Осипов. Исследование автокатализа в топочных химических реакциях	106
Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров. Влияние паров воды на скорость дегидратации гипса	107
В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров. Об анизотропии скорости дегидратации алюмокалиевых квасцов	108
К. М. Романовская. Исследование процесса регрессии центров скрытого изображения, образованного заряженными частицами	111
А. Н. Кузнецов, Н. Ф. Кулиш. Восстановление окисью углерода и водородом различных окислов четырех металлов середины четвертого периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева	112
Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович. Теория распространения пламени	114
А. С. Соколик. Роль скорости генерирования начальных центров реакции и разветвлений цепи в основных типах явлений горения	115
Л. А. Ловачев. Влияние давления и температуры на скорость цепочно-теплого распространения пламени	118
С. Я. Пшежецкий, С. А. Каменецкая, Е. И. Грибова, А. В. Панкратов, Н. М. Морозов, И. Н. Поспелова, А. Я. Апин, В. Н. Сирятская, Н. А. Славинская, В. М. Чередищенко. Кинетика разложения и взрыв озона	119
С. М. Когарко. Усиление волны сжатия при взаимодействии с фронтом пламени	121
М. М. Дубинин. Потенциальная теория адсорбции газов и паров на адсорбентах с энергетически неоднородной поверхностью	123
	225

В Ф. Киселев, К. Г. Красильников. Природа поверхности адсорбентов в системе $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	126
А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова. Химическое модифицирование поверхности адсорбентов	129
М. Г. Каганер. Адсорбция газов при низких давлениях и низких температурах	131
А. Н. Мосевич, В. И. Парамонова. Некоторые свойства активированного платнированного угля как адсорбента	133
А. М. Трофимов. О влиянии набухаемости ионообменных смол на распределение радиоэлементов между смолой и раствором	144
Г. В. Самсонов, В. В. Веденеева, А. А. Селезнева. Сорбция пенициллина полимерными сорбентами	136
А. В. Кожевников. Совмещение ионного обмена и окислительно-восстановительных реакций на ионитах	138
А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина. Исследование величины сорбции и энергии обмена ионов в зависимости от температуры	140
Н. Е. Брежнева, С. Н. Озираниер, В. Н. Розанова. Адсорбция катионов на осадке оксидов железа	141
А. А. Баландин. Новые данные в области гетерогенного катализа	143
С. З. Рогинский. Катализ и периодическая система элементов	146
М. И. Темкин, С. С. Строева, Н. В. Кулькова. К проблеме катализатора наибольшей удельной поверхностной активности	149
В. А. Ройтер. О роли стадийности в механизме каталитического ускорения	152
Ф. И. Вилдесов, А. Н. Теренин. Фотоионизация и строение органических молекул	154
Г. В. Быков. Электронные заряды и энергии диссоциации связей в углеводородах	155
Г. К. Боресков. Взаимодействие реакционной системы и катализатора	156
Д. В. Соколовский. О влиянии природы растворителя на скорость гетерогенной каталитической реакции. Гидрирование в растворах	159
А. Н. Николаев. Каталитические функции комплексных соединений	162
Н. А. Шишаков. Кристаллохимия поверхностных кислородных соединений золота и платины	164
Б. Горюховатский. Электронное взаимодействие кислорода и этилена с серебром	167
Д. Н. Стражеско. Электрохимический ионный обмен и кислотный катализ на окисленном угле	168
А. И. Куриленко, Н. В. Кулькова. Влияние серы на каталитическое действие серебра при окислении этилена	171
О. В. Крылов, В. М. Фролов, Е. А. Фокина, Ю. Н. Руфов. Каталитическое разложение гидразина	172
В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, М. П. Максимова, Т. В. Георгиевская. Об ориентации молекул низших алифатических спиртов и их химическом поведении в адсорбционном слое на окисно-алюминиевых катализаторах	174
Н. А. Стухановская. Роль кислорода контактов в окислительном катализе	177
Г. М. Паиченков. Кинетика химических реакций в потоке на алюмосиликатных катализаторах	178
О. А. Стрельцов. Об изменении кинетических режимов вдоль слоя катализатора	180
Н. И. Иоффе, А. Ф. Григоров. К теории скоростей реакций в псевдооживленном слое катализатора	181
М. В. Товбин, К. Ф. Ляшев. Кинетика нестационарных каталитических процессов	183

В. Х. Матюшенко, А. А. Толстолятова, А. А. Баландин. Кинетика дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации циклогексена на MnO	184
М. В. Поляков, В. В. Шаля, З. З. Высоцкий. К вопросу о механизме превращения метанола в формальдегид в условиях флюидного катализа	187
Ю. А. Шляпников, В. А. Шушупов. Кинетика кислотно-каталитического разложения ароматических гидроперекисей	188
М. Г. Слинько, Е. Н. Харьковская. Кинетика реакции взаимодействия водорода с кислородом на платине	189
П. М. Стадник. Применение «экалки» к исследованию гетерогенных каталитических окислительных процессов	190
В. В. Патрикеев, М. Л. Хидекель, А. А. Баландин. Роль адсорбции при гидрировании смесей органических соединений	192
А. М. Рубинштейн. Фазовый состав и активность бинарных катализаторов на основе Al_2O_3	194
М. Т. Русов. Влияние условий формирования на удельную активность аммиачного катализатора	197
А. А. Слиньки, В. И. Якерсон, А. М. Рубинштейн. Структурное и магнетохимическое исследование $\text{NiO}-\text{MgO}$ -катализаторов	199
Н. П. Соколова, А. А. Баландин. Сравнительное исследование каталитической активности окислов ванадия, ниобия и тантала	201
И. Д. Рождественская, А. А. Баландин. О влиянии условий восстановления окиси хрома на ее каталитическую активность	203
А. И. Кукина, А. А. Баландин. Контактные превращения некоторых органических веществ в присутствии $\alpha-\text{Fe}$ и его оксидов	205
Г. М. Жаброва, М. Д. Силин, В. А. Гордеева. Применение эманационного метода к исследованию топочных процессов приготовления окисных катализаторов	208
Х. Еникеев, Л. Я. Марголис. Контактная разность потенциалов — метод обнаружения промежуточных форм при адсорбции и катализе	209
А. П. Руденко, А. А. Баландин. К вопросу о механизме углообразования на поверхности катализаторов	210
Г. И. Леви, А. А. Баландин. О реакциях превращения циклогексанола в контакте с активированным сахарным углем	213
Я. С. Мазуркевич, Р. Я. Мухин. О фотокалалитической активности окислов цинка и титана	214
Ю. Н. Гороховский. Энергетика оптической сенсibilизации галогенного серебра	216
П. К. Норкус. Зависимость каталитического разложения гидрохлорита от pH раствора	217
Б. В. Ерофеев. К построению системы сложных химических реакций	218
И. И. Новиков, С. А. Шукарев, И. В. Василькова, А. В. Суворов, Б. Н. Шарупин, Н. В. Андреева, А. К. Баев. Термодинамические свойства хлоритов и оксидов хлора вольфрама и молибдена	220

Редакторы оргкомитета
VIII Менделеевского съезда
М. И. Мительман и Б. И. Комитов

Зак. 983. Подписано в печать 14/X 1958 г.
Формат бум. 60×92¹/₂. Печ. л. 14,25
Учетно-изд. л. 14,2 Тираж 3200 экз. Т-11926
Бесплатно

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-64, Подосенский пер., д. 21
2-я типография Издательства АН СССР
Москва, Г-90, Шубинский пер., д. 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
81	8 св.	1+350 мкф	1—350 мкф
81	8 св.	0,7+1,5 кв	0,7—1,5 кв
96	9 и 12 св.	нафтенон	нафтенатон

Заказ № 983